

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/41422 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 6/06, 4/06, 4/08, 4/52, 4/62
(52) 国際出願番号: PCT/JP01/10050
(53) 国際出願日: 2001年11月16日 (16.11.2001)
(54) 国際出願の言語: 日本語
(55) 国際公開の言語: 日本語
(56) 優先権データ:
特願2000-351812
2000年11月17日 (17.11.2000) JP
特願2000-367041 2000年12月1日 (01.12.2000) JP
特願2001-64773 2001年3月8日 (08.03.2001) JP
特願2001-199752 2001年6月29日 (29.06.2001) JP
特願2001-199753 2001年6月29日 (29.06.2001) JP
特願2001-199759 2001年6月29日 (29.06.2001) JP
特願2001-199761 2001年6月29日 (29.06.2001) JP
特願2001-310323 2001年10月5日 (05.10.2001) JP
(57) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東芝電池株式会社 (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) [JP/JP];
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮本邦彦 (MIYAMOTO, Kunihiro) [JP/JP]; 〒134-0083 東京都江戸川区中葛西一丁目28番1号207 Tokyo (JP). 入江周一郎 (IRIE, Shuichiro) [JP/JP]; 〒232-0016 神奈川県横浜市南区宮元町一丁目21番1号 907 Kanagawa (JP). 宮本慎一 (MIYAMOTO, Shinichi) [JP/JP]; 〒154-0004 東京都世田谷区太子堂四丁目14番5号101 Tokyo (JP). 羽田野野直美 (HADANO, Naomi) [JP/JP]; 〒125-0063 東京都葛飾区白鳥四丁目13番33号301 Tokyo (JP). 岡山定司 (OKAYAMA, Teiji) [JP/JP]; 〒370-0875 群馬県高崎市藤塚町242番2 A203 Gunma (JP).
(74) 代理人: 弁理士 松山允之 (MATSUBAYAMA, Masayuki); 〒220-0003 神奈川県横浜市西区楠町27-9 横浜ウエストビル301号 Kanagawa (JP).
(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[統葉有]

(58) Title: ENCLOSED NICKEL-ZINC PRIMARY BATTERY, ITS ANODE AND PRODUCTION METHODS FOR THEM

(59) 発明の名称: 密閉形ニッケル亜鉛一次電池、その正極及びそれらの製造方法

(60) Abstract: A high-capacity enclosed nickel-zinc primary battery excellent in characteristics such as capacity maintenance factor, energy density, and high-efficient discharge characteristics, an anode using it, and a production method for them. An enclosed nickel-zinc primary battery which uses as an anode an anode active material of nickel hydroxide compound, such as nickel oxyhydroxide, particles and uses zinc alloy gel as a cathode material, wherein a ratio of anode theoretical capacity to cathode theoretical capacity is 1.0-1.6, and a ratio of alkali electrolyte to anode theoretical capacity is 1.0-1.6 ml/Ah.

(61) 要約:

放電レート特性を損なうことなく、貯蔵時の容量維持率、エネルギー密度、高率放電特性等の諸特性に優れ高容量の密閉形ニッケル亜鉛一次電池、それに用いる正極及びそれらの製法を提供する。オキシ水酸化ニッケル等の水酸化ニッケル系化合物の粒子を正極活性物質とする正極とし、亜鉛合金ゲルを負極材料とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池で、負極理論容量に対する正極理論容量の比を1.0～1.6とし、正極理論容量に対するアルカリ電解液比率を1.0～1.6 ml/Ahとした密閉形ニッケル亜鉛一次電池である。

WO 02/41422 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- USのみのための発明者である旨の申立て(規則
4.17(iv))

添付公開書類:

- 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。

明細書

密閉形ニッケル亜鉛一次電池、その正極及びそれらの製造方法

5 技術分野

本発明は、密閉形ニッケル亜鉛一次電池、それに用いる正極及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

10 たとえば携帯形のラジオやカセットレコーダーなどの携帯形電子機器類の電源として、密閉形のアルカリ一次電池などが使用されている。

一般にアルカリ電池用の正極活物質としては二酸化マンガンが用いられている。

ところが、最近のさまざまな携帯電子機器の発達は目覚しく、特に重負荷特性を必要とする機器が増加しているため、従来最も一般的に用いられているアルカリマンガン電池よりも高率放電特性に優れる電池が期待されている。

従来、電池には、シート状に成形した正極、負極とセパレータを捲回し、電解液を注入して形成するスパイラル型構造の電池と、円筒形状に成形した正極とゲル状の負極と円筒状のセパレータを円筒金属缶体に収納したインサイドアウト型構造の電池とが知られている。

20 ところで、スパイラル型構造の電池と比べて、インサイドアウト型構造の電池は生産性に優れ、低コストで高容量の電池を作製することが可能であるが、正極と負極との対向する面積が小さいため、高率放電特性に劣るという欠点がある。

一方、二次電池ではあるが、高率放電特性に優れた電池として、正極にニッケル酸化物、負極に亜鉛、電解液にアルカリ塩水溶液を用いたニッケル-亜鉛電池が知られている（英国特許 3 6 5 1 2 5）。

然も、この電池は、①電池電圧が高いこと、②放電カーブに平坦性があること、
③ハイ・レート放電における利用率が高いこと、など多くの優れた面を有している。

しかしながら、未だに実用化されるに至っていない。

5 その理由は、充放電サイクルに伴なう亜鉛極のデンドライトの発生、及びシェーブチェンジによる短寿命の問題が十分に解決されていないためである。

また、水酸化ニッケルを正極活物質とし、亜鉛を負極活物質とするインサイドアウト型ニッケル亜鉛二次電池も知られている（特開2000-67910号公報）。

10 ところでかかる電池においては、充放電サイクルを繰り返すことにより充電時に正極から酸素ガスが発生し、電池内圧が上昇して電解液が漏液するおそれがあるという問題を抱えている。

また、この電池においては、正極と負極の理論容量比を1：2としているが、これはガス発生抑制など、電池特性を低下させないための措置であって、放電に15 使用されない負極活物質を多量に存在させることになり、高容量を達成することは困難である。

ニッケル亜鉛一次電池については、これまで殆どその開発について、報告されていない。

従って、本発明は、従来のニッケル亜鉛電池における上述の優れた特性を損なうことなく、高容量で且つ貯蔵時の容量維持率に優れた密閉形ニッケル亜鉛一次電池を提供することを第1の目的とする。

そして、高率放電特性に優れ、インサイドアウト型の構造を有するニッケル亜鉛一次電池を提供することを第2の目的とする。

また、本発明は、単位重量当たりのエネルギー密度が高い密閉形ニッケル亜鉛一次電池を提供することを第3の目的とする。

さらに、本発明は、上記密閉形ニッケル亜鉛一次電池を製造する方法を提供することを第4の目的とする。

またさらに、本発明は、上記密閉形ニッケル亜鉛一次電池に用いる正極及びその製造方法を提供することを第5の目的とする。

5

発明の開示

本発明は、複数態様の密閉形ニッケル亜鉛一次電池、それらに用いる正極、及び該電池、正極の製造方法を提供する。

本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池は、特定のニッケル水酸化物を正極活物質としたニッケル亜鉛電池を、一次電池に適した構成とすることにより、前記の優れた特性を得ることができる。

その特徴は、1) 負極／正極理論容量比の最適化、2) 正極理論容量に対する電解液比率の最適化、3) アルカリ電解液の電気導電率の最適範囲の決定、によって得られるものである。

また、このような本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池を実現する上で、正極活物質の充填性を改善し、放電容量を向上させることが重要である。そのためには、4) 正極活物質を球状とすることによりこれらの特性を顕著に改善することができる。

さらに、電池の自己放電を改善するために、5) 正極活物質表面にコバルト高次酸化物層を形成すること、6) アルカリ電解液への添加剤としてNaOH、LiOHを使用することにより、さらに効果が改善される。

また、本発明の電池をインサイドアウト構造とすることにより量産性に優れた電池を実現することができる特徴を有するものである。

すなわち、第1の本発明は、ニッケル系化合物粒子を主正極活物質とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、負極理論容量に対する正極理論容量の比を1.

0～1.6とし、正極理論容量に対するアルカリ電解液比率を1.0～1.6 m
1/Ahとすることを特徴とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池である。

本発明において、「ニッケル系化合物粒子を正極活物質とする」との用語は、電
池の正極活物質の成分の全部もしくは大部分がニッケル系化合物粒子から構成さ
5 れていることを示しており、このニッケル系化合物粒子からなる正極活物質に他
のMnO₂のような公知の正極活物質を含んでいても差し支えないことを意味し
ている。

この第1の本発明において、前記ニッケル系化合物粒子を正極活物質とする正
極合剤を圧縮成形した正極成形体と、亜鉛を主成分とする合金粉末をアルカリ電
10 解液に分散させたゲル状負極とセパレータとを金属缶に収納してなり、前記正極
成形体の非固体部の体積と、前記正極活物質の体積の比が、0.2：1～0.5：
1であり、かつ、前記正極成形体に占める非固体部の体積占有率が15～30体
積%であることが好ましい。

また、前記密閉形ニッケル亜鉛一次電池が、インサイドアウト構造とすること
15 によって容積効率のよい密閉形一次電池が実現できる。

さらに、前記正極活物質が、オキシ水酸化ニッケル粒子であることが好ましく、
より好ましくは、前記オキシ水酸化ニッケル粒子が、γ-オキシ水酸化ニッケル
を含有していることである。

前記正極活物質としては、前記オキシ水酸化ニッケル粒子、または亜鉛および
20 コバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケル粒子を用いるこ
とが適しており、さらに、前記正極活物質が、イットリウム、イッテルビウム、
エルビウム、カルシウムから選ばれた少なくとも一種の金属の化合物をさらに含
有させたものであってもよい。

前記正極活物質が、表面にコバルト高次酸化物、金属コバルトまたは金属ニッ
25 ケルで被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子、または亜鉛およびコバルト単独も

しくはこれらを共晶しているオキシ水酸化ニッケル粒子であることが好ましく、前記正極活物質を被覆するコバルト高次酸化物は、オキシ水酸化コバルト、四酸化三コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質である。

- 5 前記正極活物質は、表面がコバルト高次酸化物で被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子からなり、かつ該粒子が示差熱分析で200～260℃の範囲に吸熱ピークを示すものであることが好ましい。前記被覆された正極活物質であるニッケル系化合物粒子の比抵抗が、100Ω・cm以下であることが好ましい。さらに、本発明の前記正極活物質が、球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合体であるオキ
- 10 シ水酸化ニッケル系化合物粒子であることが好ましい。

本発明の正極活物質を含有する前記正極合剤中には、炭素粒子が添加されており、正極合剤に占める炭素粒子の量が、3～15質量%であることが好ましく、さらに、3～10質量%であることが好ましい。

- この炭素粒子の比表面積が、1.0～300m²/gの範囲のものを選択する
15 ことができる。

前記炭素粒子が、比表面積の異なる2種以上の炭素粒子群の混合系であることが好ましく、前記炭素粒子が、比表面積1.0～30m²/gの炭素粒子25～75質量%及び比表面積30～300m²/gの炭素粒子75～25質量%の混合系であることがより好ましい。

- 20 また、前記正極活物質としてのニッケル系化合物粒子と炭素粒子を主成分とする正極合剤に、ステアリン酸化合物を含有することが好ましく、前記ステアリン酸が、前記正極合剤中に0.05～0.5質量%の割合で配合されていることがより好ましい。

- 本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池に用いられる前記アルカリ電解液は、溶
25 質として水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムから選ばれた少な

ぐとも一つ以上で構成されていて、その電気導電率が、0.2 S/cm以上であることが好ましい。

また、この第1の本発明においては、球状、ほぼ球状、もしくはこれらの集合体であるニッケル系化合物粒子を正極活物質とする正極合剤の混合物を圧縮成形して作製される中空円筒状正極成形体と、前記中空円筒状正極成形体の中空部に配置されるセパレータと、前記セパレータ中に装入されるアルカリ電解液を含むゲル状負極とを電池容器に収納してインサイドアウト型電池を構成することによって本発明の目的を達成することができる。

第2の本発明は、球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合体からなるニッケル系化合物粒子を正極活物質とし、これに少なくとも炭素粒子を配合した正極合剤を顆粒状に造粒した後、これを圧縮成形して中空円筒状正極成形体を作製し、得られた中空円筒状正極成形体を金属缶に収納し、該正極成形体の中空円筒内部にセパレータを配置し、その内部に亜鉛を主成分とする合金粉末をアルカリ電解液に分散させたゲル状負極を収納し、負極集電体をゲル状負極に装入し、缶体封口板により缶体開口部を封口して製造することを特徴とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法である。

この密閉形ニッケル亜鉛一次電池にかかる製造方法において、前記正極活物質であるニッケル系化合物と炭素粒子を主成分とした正極合剤の混合物を顆粒状に造粒する工程と、かかる顆粒状合剤にステアリン酸化合物を添加する工程を具備することが好ましい。

また、本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造法においては、電池組立て後、高温エージングを施すことが好ましく、前記高温エージングが、温度40～80°Cで、24時間～72時間行なうものであることがより好ましい。

さらに、前記密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法において、電池組立て前の前記ニッケル系化合物の保管を温度30°C以下の温度において行なうことが好ま

しい。

第3の本発明は、ニッケル系化合物粒子を正極活物質とする正極合剤の混合物を圧縮成型して作製されるニッケル正極であって、前記ニッケル系化合物粒子が、球状、ほぼ球状、もしくはこれらの集合体であることを特徴とする電池用圧縮ニッケル系化合物正極である。前記ニッケル系化合物粒子の平均粒径が、1～50
5 μm の範囲にあることが好ましい。

第4の本発明は、無機ニッケル塩水溶液とアルカリ水溶液を、混合攪拌しながら、水酸化ニッケル化合物粒子を析出する工程と、前記水酸化ニッケル粒子表面にコバルト化合物を被着する工程と、前記コバルト化合物被着水酸化ニッケル粒子を酸化してコバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケル化合物粒子に転化する工程と、前記コバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケル化合物粒子に正極合剤添加物を添加して生成した正極合剤混合物を造粒する工程と、前記造粒した正極合剤を圧縮成形して正極成形体を製造する工程とを少なくとも備えたことを特徴とする電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法である。
10

さらに、より好ましい電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法は、前記コバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケル粒子に正極合剤添加物を添加し、正極合剤混合物を造粒する工程が、前記正極合剤混合物を双ロールに通して圧縮粉を作製するローラコンパクション処理工程と、前記圧縮粉をロール表面に互いに嵌合する突起を有する双ロールに通して造粒するグラニュレート処理工程と、前記造粒粉を篩によって任意の粒度範囲に分級する分級処理工程とを少なくとも備えたものである。
20

この方法において、前記正極合剤混合物を双ロールに通して圧縮粉を作製するローラコンパクション処理工程において、前記正極合剤混合物に印加する双ロールの単位長さあたりの応力が $1.5 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ であること
25 が好ましい。また、前記造粒粉を篩によって任意の粒度範囲に分級する分級処理

工程において分級範囲を200~800μmとすることが好ましい。さらに、前記造粒し、分級した正極合剤を圧縮成形して正極成形体を製造する工程において、正極成型密度を2.7~3.5g/cm³とすることが好ましい。

5

図面の簡単な説明

第1図は、本発明を適用したインサイドアウト形の電池の断面図である。

第2図は、本第2発明にかかる密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法の1変形例の工程を示すフローチャートである。

10 第3図は本発明の効果を示すグラフである。

第4図は本発明の効果を示すグラフである。

第5図は、本発明で正極活物質に好適に用いられる球状水酸化ニッケル粒子を製造するための装置の概略図である。

15 発明を実施するための最良の形態

[密閉形ニッケル亜鉛一次電池の構造]

以下、本発明を添付図面を参照してより詳細に説明する。

第1図は、本発明をいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれているJIS規格のLR6形（単3形）

20 の電池に応用した例である。

図において1は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶1の内部に中空円筒状に成形されたニッケル系化合物の球状粒子から主として構成される正極活物質を含有する正極合剤2が金属缶1の内面に接するように収容されている。

25 この正極合剤2の中空内部には不織布などからなる有底円筒状のセパレータ3

を介して、ゲル状亜鉛負極材料4が充填されている。

そして、この負極材料4には金属棒からなる負極集電棒5が挿着され、この負極集電棒5の一端は負極材料4の表面から突出してリング状金属板7及び陰極端子を兼ねる金属封口板8に電気的に接続されている。

5 そして、正極となる金属缶1内面と、負極集電棒5の突出部外周面には、二重環状でポリアミド樹脂等のプラスチック樹脂からなる絶縁ガスケット6が配設され、これらは絶縁されている。

また、金属缶1の開口部はかしめられて液密に封止されている。

10 [密閉形ニッケル亜鉛一次電池の設計手法]

以下に、上記密閉形ニッケル亜鉛一次電池を実現する上で必要な電池の設計手法について説明する。

(1) 正極理論容量に対する負極理論容量比の決定

色々な負極理論容量を正極理論容量で割った容量比（以下単に容量比と記述）

15 を設定することによって正極を容量規制とした電池の設計が可能となる。

ニッケル亜鉛電池を二次電池として設計するには、容量比として2～3は必要であるため、所定容積の缶体に収容するためには電池容量は1500～1900 mAhとなることが正・負極の理論容量から算出できる。

一方、一次電池として設計する本発明においては容量比を1.0～1.6と低20 目に設定出来るので、二次電池の設計と比較して最大約70%もの高容量化が可能である。

尚、本提案の中で容量比：1.6を上限としているのは、主として正極のオキシ水酸化ニッケルの放電バンドが1.0価とは限らず条件によっては、 γ -オキシ水酸化ニッケルから α -水酸化ニッケルまでの1.5価に近い放電バンドを用

25 い得ることが有るためである。

翻つて、1. 6を超える様な容量比は一次電池デザインとして必要ない。

(2) 正極理論容量に対する電解液比率と正極利用率との関係

一般に、電池デザインは正極、負極の何れか一方を容量規制極として電池設計を行う。

5 通例、アルカリ電池は、一次、二次に限らず正極を容量規制極にし、負極理論容量に対する正極理論容量を少な目に設定するのが通例である。

そこで最適電解液使用量を決定するためには、正極理論容量との比をとることによって達成される。

10 そこで、正極理論容量を固定して、電解液比率を変動させ、実験的に最適な電解液比率を決定する。

(3) 電解液組成と電気導電率そしてこれを用いた正極利用率と容量維持率との関係

同様に電解液の電気導電率についても、正極理論容量との関係が基本となるので、これらの電池特性のファクターも正極理論容量との関係について検討を行う。

15 以上の手順により本発明の目的にとって最適な電池を設計・製造することができる。

本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、正極合剤を構成する成分の内、電解液が浸透含浸されている正極合剤の非固体部の体積が電池特性にとって大きな影響を及ぼしていることに着目し、かかる正極合剤において、正極合剤の非固体部の体積と正極活物質の体積の比および正極合剤中における非固体部の体積占有率（正極合剤に対する非固体部の体積比率）を特定の範囲に設定することにより、特に、高率放電特性に優れた高容量態様の電池について以下に述べる。

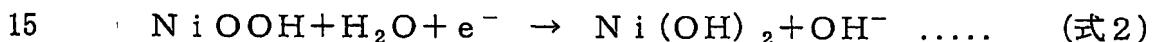
すなわち、かかる正極合剤の非固体部の体積を、次の（式1）に示すように定義したときに、正極合剤の非固体部の体積と、正極活物質の体積の比を、0.2 : 25 1～0.5 : 1とし、また、正極合剤中の非固体部の体積占有率を、15～30

体積%とした点を主たる特徴とするものである。

$$(\text{非固体部の体積}) = (\text{充填された正極合剤の体積}) - \{ (\text{正極活物質の体積}) \\ + (\text{正極活物質以外の固体の体積}) \} \quad \dots \text{ (式1)}$$

上記 (式1)において、非固体部の体積としては、例えば、正極合剤中の空隙
5 のほかに、成形や充填の際に添加される電解液やゲル化した水溶性バインダなどを含むものであり、また、正極活物質以外の固体体積としては、例えば、炭素粒子などの導電材を含むものである。

前述のように本発明の上記態様の電池においては、前記正極合剤において、正極合剤の非固体部の体積と、正極活物質の体積の比を、0. 2 : 1 ~ 0. 5 : 1
10 とすることを特徴とするものであるが、正極に占める非固体部の体積と正極活物質の体積との比が、この範囲より小さいと、下記 (式2) で表される正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルの放電反応に必要な電解液中の水分が正極活物質粒子表面上で局所的に不足することにより、電池反応を阻害するため、高率放電特性が低下する。



一方、正極に占める非固体部の体積と前記正極活物質の体積との比が、上記範囲より大きいと、固体粒子間の接触点が減少し、正極全体の電気伝導性を減少させるため高率放電特性が低下する。

したがって、正極に占める非固体部の体積と前記正極活物質の体積との比は、
20 0. 2 : 1 ~ 0. 5 : 1 の範囲が好ましく、より好ましくは 0. 25 : 1 ~ 0. 4 : 1 の範囲であり、さらに好ましくは 0. 28 : 1 ~ 0. 34 : 1 の範囲である。

また、本発明の上記態様の電池においては、前記正極合剤に占める非固体部の体積占有率は、15 ~ 30 体積%とすることを特徴とするものであるが、非固体部の体積占有率がこの範囲より小さいと、金属缶に充填された正極に破損や亀裂

などが起こりやすくなるため、正極全体の集電性が損なわれ、放電容量が低下する。

一方、非固体部の体積占有率が上記範囲より大きいと、金属缶に充填された正極の成形強度が弱まり、以降の製造プロセスにおいて活物質の脱落が著しく、放

5 電容量が低下する。

したがって、本発明においては、非固体部の体積占有率は、15～30体積%の範囲が好ましく、より好ましくは18～27体積%の範囲であり、さらに好ましくは20～24体積%の範囲である。

なお、この態様の電池においても前記正極合剤中に炭素粒子を配合し導電性を改善することができるが、この正極合剤中の炭素粒子の含有量は10質量%以下であることが望ましい。

この態様電池では、正極合剤中の炭素粒子の含有量を大きくしそぎると、限られた金属缶の容積中に充填することのできる正極活物質量自体が減少することと、炭素粒子が酸化されて生じる炭酸イオンが自己放電を加速して、放電容量が減少するからである。

そのため、正極合剤中の炭素粒子の含有量は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは7質量%以下である。

このように設計された本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池について、以下に、
20 正極材料、負極材料、電解液、及び電池の製造方法について順次詳細に説明する。

[正極材料]

(正極活物質)

本発明で用いる正極活物質は、ニッケル化合物、特に、水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル等の水酸化ニッケル系化合物の粒子を主体とする。

25 これらの内、オキシ水酸化ニッケルが高濃度である程、電池電圧が高く、放電

容量も増すという点で望ましい。

さらに、亜鉛もしくはコバルト单独あるいはその両方を共晶している水酸化ニッケル系化合物、特に、共晶オキシ水酸化ニッケルは、低電解液比率でもその構造変化を少なくでき、安定した放電が行えるので好ましい。

5 オキシ水酸化ニッケル等の水酸化ニッケル系化合物に共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、1～12%、特に、4～7%の範囲が好ましい。

亜鉛の量が1%範囲を下回ると、利用率低下の問題が発生し、条件によっては正極が膨潤するため電池の形状が変化し、また12%を上回ると、相対的にニッケル純度が低下し、比重低下により容量密度が低下して高容量化に適さなくなる

10 ためである。

また、かかる共晶粒子を含め、水酸化ニッケル系化合物粒子の表面は、オキシ水酸化コバルト、四酸化三コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質により表面被覆されていることが、電気伝導度の高い物質により表面被覆されることで、正極全体の電気伝導性が高まり、放電容量、高率放電特性が向上するので望ましい。

かかる被覆層の量は、正極活物質に対して、2.0～6.0質量%の範囲が好ましい。

20 被覆層の量がこの範囲を上回ると、コスト高の問題が生じ、またこの範囲を下回ると、集電性低下の問題が生じて好ましくない。

さらに、高導電性の高次コバルト化合物を被着させた複合オキシ水酸化物とすることが、オキシ水酸化ニッケル粒子同士の電子導電性を確保する理由で特に好ましい。

前記表面に被着するコバルト化合物としては、出発原料として、例えば、水酸化コバルト (Co(OH)_2)、一酸化コバルト (CoO)、三酸化ニコバルト (Co_3O_4)

O_2O_3)、などをあげることができ、これを酸化処理してオキシ水酸化コバルト (CoOOH)、四酸化三コバルト (Co_3O_4) などの高導電性高次コバルト酸化物に転化させる。

5 (正極活物質の製造方法)

本発明の上記正極活物質は、例えば次の方法によって製造することができる。

亜鉛及びコバルトをドープした水酸化ニッケル粒子に、水酸化コバルトを添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を噴霧する。

引き続きマイクロウェーブ加熱を施して、水酸化ニッケル粒子表面にコバルト

10 高次酸化物の層を形成することにより、優れた導電性が付与された複合水酸化ニッケル粒子を得る。

なお、さらに、上記反応系に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加して酸化を進め、完全なコバルト高次酸化物層を被着形成した複合オキシ水酸化ニッケル粒子とすることが出来、これによって導電性が極めて優れた正極活物質を得る

15 ことができる。

あるいは、水酸化ニッケルを主成分とする粒子に、コバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子、CMCなどの結着剤、および水を混合して水酸化ニッケル粒子表面にコバルトあるいはコバルト化合物粒子を被覆し、複合水酸化ニッケルを作成することもできる。

20 かかる際に用いるコバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子は、比表面積が $2.5 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である水酸化コバルトを用いることが好ましい。

コバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子としてこの範囲のものを採用することによって水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの接触面積が確保され、正極の利用率の向上につながる。

25 このような正極合剤の製造については、特開平10-233229号公報、特

開平10-275620号公報、特開平10-188969号公報などに説明されており、本発明においてもこれらの正極合剤の製造方法を採用することができる。

5 さらに、前記高次コバルト酸化物表面被覆オキシ水酸化ニッケル粒子が、示差熱分析で200～260°Cの範囲に吸熱ピークを示すものであることが、特に好ましく、さらに、該被覆粒子の比抵抗が100Ω・cm以下であることが最も好ましい。

また、前記オキシ水酸化ニッケル粒子がγ-オキシ水酸化ニッケルを含有して
10 いることが好ましい。

すなわち、上記オキシ水酸化ニッケル粒子を主体とする正極の構造ないし構成、電極ないし電池特性について検討を進めた結果、表面を高次のコバルト化合物で被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子は、示差熱分析(DTA)において、200～260°Cの範囲に吸熱ピークを示す場合、特に優れた放電容量を呈すること
15 を確認した。

つまり、吸熱ピークが260°Cを超えたる、あるいは200°C未満の場合は、放電容量がやや小さく、かつ高活性もやや失われており、吸熱ピークが200～260°Cの範囲にある場合、最も優れた高率放電特性を有する。

また、表面が高次のコバルト化合物で被覆され示差熱分析において、200～260°Cの範囲に吸熱ピークを有するオキシ水酸化ニッケル粒子は、その比抵抗が100Ω・cm以下、好ましくは30Ω・cm以下の場合に優れた高率放電特性を呈する。

ここで、比抵抗100Ω・cmを超える場合は、表面を被覆する高次のコバルト化合物が、電気化学的にやや不活性な Co_3O_4 などの含有量が多いためと考え
25 られる。

さらに、表面が高次のコバルト化合物で被覆され示差熱分析において、200
～260℃の範囲に吸熱ピークを有するオキシ水酸化ニッケル粒子は、一般的に、
 β -オキシ水酸化ニッケルおよび γ -オキシ水酸化ニッケル系が好ましい。

ここで、 γ -オキシ水酸化ニッケルは、 β -オキシ水酸化ニッケルに較べて高
5 い価数を持ち、高い酸素過電圧を有しているが、一方では、嵩密度の低下を招来
し勝ちであるので、活物質の充填量が不十分となって充分な電池容量が得られな
い。

なお、 β -オキシ水酸化ニッケルは、酸素過電圧が低く、自己放電による容量
劣化の問題もあるが、 γ -オキシ水酸化ニッケルとの共存で、前記自己放電の問
10 題は改善される。

この態様の正極活物質において、オキシ水酸化ニッケル粒子は、単一のオキシ
水酸化ニッケルでもよいが、亜鉛およびコバルトの少なくとも1種を含有するも
のでもよい。

なお、表面が高次のコバルト酸化物で被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子は、
15 たとえば、高次のコバルト化合物で被覆した水酸化ニッケル粒子を、過酸化水素
や次亜塩素酸塩などの酸化剤の水溶液液中に、攪拌しながら浸漬して化学的酸化
を行うことにより得られる。

上記態様の正極活物質のより具体的な作製方法を以下に述べる。

20 先ず、水酸化ニッケルを主成分とする粉末（粒子）と、金属コバルト、水酸化
コバルト、四酸化三コバルト（ Co_3O_4 ）および酸化コバルト（ CoO ）のうち
の1種以上の粉末との混合粉末を用意する。

ここで、コバルトやコバルト化合物の添加組成比は、所要の導電性付与および
放電容量を確保するため、一般的に、0.5～20質量%程度である。

25 次いで、上記混合粉末を攪拌可能な容器内に投入し、投入した混合粉末を攪拌

しながら、この搅拌系にアルカリ水溶液を加えて均一な混合系とする。

なお、このとき搅拌・混合系は、酸素が共存する状態で加熱（好ましくは35～160°C程度の温度）されている。

この加熱・搅拌・混合過程で、コバルトもしくはコバルト化合物の一部がアルカリ水溶液に錯イオンとなって溶解し、アルカリを含有した状態の高次コバルト酸化物化した後、水酸化ニッケル粒子表面を被覆するする状態で粒子間に分布し、導電性マトリックスの前駆体を形成する。

ここで、アルカリ水溶液としては、一般的に、水酸化ナトリウム水溶液を用いるが、水酸化ナトリウム水溶液と、水酸化カリウム水溶液もしくは水酸化リチウム水溶液との混合系を用いることもできる。

そして、そのアルカリ濃度は、コバルト化合物などの溶解・錯イオン化をスムーズに進めるため、あるいは所要の導電性マトリックスを容易に形成するために、1～14N程度が好ましい。

また、加熱手段は、特に、限定されないが活物質の利用効率向上の点で、マイクロウェーブが有効である。

すなわち、マイクロウェーブを加熱源とした場合、混合・搅拌系の水分子を振動させ、水酸化ニッケル粒子などの粉末成分を均一に加熱されるため、水酸化ニッケル粒子表面には、導電性マトリックスが均一に形成される。

さらに、マイクロウェーブを加熱源とした場合は、投入したマイクロ波エネルギーによって、水酸化ニッケル粒子の結晶構造に欠陥を生じさせたり、細孔の状態を変化させたりして、表面活性を大きくする傾向が認められる。

なお、マイクロウェーブを加熱源とした場合、マイクロ波の照射は、20分間程度に設定することが好ましい。

次に、上記表面にコバルトの高次酸化物を被覆した水酸化ニッケル粒子100質量部と、10mol/lの水酸化ナトリウム水溶液500質量部と、12質量%

の次亜塩素酸ナトリウム水溶液500質量部とを混合し、80°Cの温度で加熱・攪拌を行う。

この加熱・攪拌後に、得られた沈殿析出物を洗浄・乾燥処理を施して高次コバルトにより表面が被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子の正極活物質を作製する。

5 次に、本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池においては、前記ニッケル化合物の正極活物質にY、Er、Yb、Caの化合物を添加することにより、貯蔵時の容量維持率を改善することができる。

本発明において用いられる上記化合物としては、例えば Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、などの金属酸化物、および CaF_2 などの金属フッ化物があげられる。

10 これらの金属酸化物および金属フッ化物は、正極活物質であるニッケル水酸化物等に対して、0.1～1.0質量%、好ましくは0.1～2質量%の範囲で用いることができる。

15 金属酸化物もしくは金属フッ化物の配合量が上記範囲を下回った場合、貯蔵特性の改善効果が得られず、一方配合量が上記範囲を上回った場合、相対的に正極活物質の量が減るので高容量化に適さなくなるため好ましくない。

このような本発明において、ニッケル水酸化物等のニッケル化合物に金属酸化物あるいは金属フッ化物を添加するには、水性媒体に分散したニッケル水酸化物粒子に、上記金属酸化物粒子もしくは金属フッ化物粒子を添加することにより製造することができる。

20

ここで、本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池に好適に適用される電池用圧縮ニッケル化合物正極について述べる。

25 この正極は、ニッケル化合物粒子を正極活物質とする正極合剤の混合物を圧縮成型して作製され、用いるニッケル化合物粒子が、球状、ほぼ球状、もしくはこれら集合体であることを特徴とする。

上記において、前記ニッケル化合物粒子の平均粒径が、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあることが、圧縮成形における高密度充填の理由から好ましい。

以下、本発明のこの態様の正極およびその製造方法をさらに詳細に説明する。

(正極活物質：球状オキシ水酸化ニッケル)

5 この正極に用いるニッケル化合物正極活物質としては、オキシ水酸化ニッケルが好ましい。

このオキシ水酸化ニッケル粒子は、以下に説明する製造法によれば、球状もしくは球状に近い形状の粒子とすることができます。

10 このような球状の形状を有する正極活物質粒子は、圧縮成形した際に充填密度を高めることができ、インサイドアウト型の電池に適用した場合、高容量の電池を実現できるため、好ましい。

すなわち、オキシ水酸化ニッケルの球状結晶を用いることにより、成形密度が大幅に改善され、好適な $2.7 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ 程度の値を得ることができます。

15 使用するニッケル化合物粒子の平均粒径は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましいが、その理由は、圧縮成形における高密度充填に適する平均粒径だからである。

オキシ水酸化ニッケル化合物は、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させて用いることもできる。

20 この共晶オキシ水酸化ニッケルは、その結晶構造変化を少なくできるので好ましい。

特に、亜鉛を共晶することによって、オキシ水酸化ニッケルの結晶性を改善することができるため、酸化還元時の結晶膨潤すなわち体積変化を抑制することができ、低電解液量の電池設計に大きく貢献する。

さらに、オキシ水酸化ニッケル極に亜鉛極を組み合わせて成るニッケル亜鉛電池の場合、電解液に酸化亜鉛を飽和溶解させて亜鉛極の自己放電を抑制する手段

がとられるが、無共晶のオキシ水酸化ニッケルは、貯蔵中に電解液中の亜鉛イオンを吸収してしまうため、その効果が低減してしまう。

この場合、最初から亜鉛をドープしたオキシ水酸化ニッケルを用いることによってこの影響を取り除くことができる。

5 また、コバルトを共晶することによって、オキシ水酸化ニッケルの放電利用率を改善することができる。

また、亜鉛、コバルトを併せて共晶することによって酸素過電圧を大きくすることができるので正極における自己放電特性を改善することができる。

また、オキシ水酸化ニッケルに共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、
10 1～10%の範囲が好ましく、3～5%の範囲が特に好ましい。

亜鉛またはコバルトの量がこの範囲を下回ると、条件によっては正極が膨潤したり、放電利用率が低下したり、正・負極の自己放電が大きくなるため、放電容量が低減する。

また、この範囲を上回ると、相対的にニッケル純度が低下し高容量化に適さない
15 くなる。

また、水酸化ニッケル表面に、さらに高導電性の高次コバルト化合物を被着させた複合オキシ水酸化物とすることが、オキシ水酸化ニッケル粒子同士の電子導電性を確保する理由で好ましい。

(正極活物質の製造方法：球状オキシ水酸化ニッケルの製造方法)

20 オキシ水酸化ニッケル粒子は次の工程によって製造される。

- 1) 水酸化ニッケルの製造、2) コバルト化合物被着水酸化ニッケルの製造、
3) コバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケルの製造。

以下、各工程に沿って説明する。

1) 水酸化ニッケルの製造

25 水酸化ニッケルは、金属ニッケルを酸に溶解した後、アルカリで中和して作製

される。

この工程で用いる酸としては、硝酸、硫酸などの無機強酸を用いることができるが、電池とした場合の自己放電抑制の観点から硫酸を用いることが好ましい。

この工程において、強酸による溶解は、硫酸もしくは硝酸中に、ニッケル粉末を攪拌しながら添加することによって行うことができる。
5

また、この工程においてアルカリによる中和工程は、上記工程で得られたニッケルの無機酸塩水溶液と、水酸化ナトリウム水溶液などの強アルカリを混合することによって行うことができる。

この工程において水酸化ニッケルの結晶を制御することが重要である。

10 本発明においては、ニッケル無機酸水溶液と無機アルカリ水溶液の混合は激しく攪拌しながら徐々に混合していくと共に、pHを11前後に維持しながら攪拌を継続することにより所望の球状の結晶を得ることができる。

これによって平均粒径が10 μm 程度の結晶が得られる。

この工程において、水酸化ナトリウムなどの強アルカリに加えてアンモニウム15 塩を併用することがpHを11前後に維持するために好適である。

このアンモニウム塩を併用することによって、より粒径が均一でかつ整った球形をした粒子を得ることができる。

この中和工程の温度は、30~40°Cの範囲が好ましい。

この温度が上記範囲を下回った場合、結晶成分供給の点で好ましくない。

20 一方、温度が上記範囲を上回った場合、強酸、強アルカリ水溶液を用いるため、安全を考慮した設備コストや作業性などの点で好ましくない。

また、本発明のオキシ水酸化ニッケルとして、亜鉛やコバルトを共晶して用いる場合には、金属ニッケルを強酸に溶解する際に亜鉛、コバルト、あるいはこれらの化合物を同時に溶解することによって行うことができる。

25 2) コバルト化合物被着水酸化ニッケルの製造

上記工程で得られた水酸化ニッケル結晶は、次いで水酸化コバルトによって被覆される。

この水酸化コバルトの被覆は、平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の球状水酸化ニッケル結晶 100 質量部に対して、平均粒径 $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ のコバルト化合物を $5\sim7$ 質量部、酸素を含む気体雰囲気中でマイクロウェーブなどの手段による加熱により $60\sim150^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱し、攪拌しながら、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を $5\sim20$ 質量部の割合で噴霧すると、水酸化コバルト化合物はアルカリ水溶液に溶解して水酸化ニッケル粒子表面にフィルムコートされながら一旦、 Co(OH)_2 となって再析出した後、 CoOOH や Co_3O_4 などの高導電性のコバルト高次化合物に転移する。

これによって高導電性の球状を有するコバルト化合物被覆水酸化ニッケル粒子が得られる。

以下このコバルト被着水酸化ニッケル化合物の製造工程を詳述する。

まず所定量の水酸化ニッケル粒子と水酸化コバルト粒子をミキサの中に投入し、
15攪拌・混合を行う。

ミキサの中を例えば大気のような含酸素雰囲気とした状態で加熱手段を作動させ、攪拌、混合している混合物の温度を所定温度に制御する熱処理を施して、同時に、ノズルから所定濃度のアルカリ水溶液を供給し、このミキサを運転して混合する。

20 この過程で、水酸化ニッケル粒子とコバルト化合物粒子との均一混合が進み、同時に供給されたアルカリ水溶液は混合物の表面に被着し、水酸化ニッケル粒子の表面にはアルカリ水溶液とコバルト化合物粒子と酸素とが共存する反応場が形成され、その結果、コバルト化合物粒子は高次酸化物に転化してそれが水酸化ニッケル粒子の表面を被覆する。

25 ここで、コバルト化合物粒子としては、金属コバルト粒子、水酸化コバルト粒

子、三酸化コバルト粒子、四酸化コバルト粒子、一酸化コバルト粒子をそれぞれ単独で用いることもでき、またこれらの2種類以上を混合した状態で用いることもできる。

その場合、上記粒子系におけるコバルト化合物粒子の含有量は0.5～20重量%の範囲に設定されることが好ましい。

0.5重量%より少ない場合は、水酸化ニッケル粒子表面の導電性マトリックスの形成が不充分となってその利用率は高くならず、また20重量%よりも多くすると、水酸化ニッケル粒子の相対的な割合が減少して、放電容量を低下させるようになるからである。

また、用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液単独、またはそれらの混合液、更に前述の系に水酸化リチウム水溶液を混合したものあげることができる。このときのアルカリ水溶液の濃度は1～14Nの範囲に設定することが好ましい。

1Nより低濃度である場合には、混合物に含有されているコバルト化合物粒子に対する溶解能が低くなつて前記した導電性マトリックスの形成が充分に進まず、活物質の利用率をあまり高められないからであり、また14Nより高濃度になると、当該アルカリ水溶液の粘度が高くなつて粒子系の内部にまで充分に滲透せず、コバルト化合物粒子を充分に溶解できなくなるからである。

アルカリ水溶液の使用量は、粒子系100質量部に対し5～20質量部に設定することが好ましい。

5質量部より少ない場合は、粒子系に含有されているコバルト化合物粒子の全量を溶解させることが困難となるため、得られた活物質の利用率は向上せず、またそれを用いて製造した電池の保管後の容量回復率もあまり高くならないからである。

そして、20質量部より多い場合は、粒子系は造粒されるようになるからであ

る。好ましい使用量は粒子系100質量部に対し10～15質量部である。

3) コバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケルの製造

上記コバルト化合物被覆水酸化ニッケルは、これに水を加えてスラリー状とす
るとともに、次いで酸化剤を添加し、酸化させることによって、コバルト化合物

5 被覆オキシ水酸化ニッケルにまで酸化する。

この際、コバルト化合物被覆水酸化ニッケル粒子と水との比率は、コバルト化
合物被覆水酸化ニッケル粒子100質量部に対して水5～30質量部の比率が適
切である。本発明において用いられる酸化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムな
どの酸化剤を用いることができる。

10 次亜塩素酸ナトリウムとしては、濃度5～15%の水溶液が用いられ、さらに
好ましい濃度は10～12%である。この濃度が上記範囲を下回った場合、コバ
ルト化合物被覆水酸化ニッケルの酸化の点で不都合であり、一方、濃度が上記範
囲を上回った場合、この溶液は、空気、熱、光などに極めて不安定になるため安
定した酸化度のコバルト被覆オキシ水酸化ニッケルを得る点で不都合である。

15 前記コバルト被覆水酸化ニッケル粒子スラリーに添加する酸化剤の量は、水酸
化ニッケルに対して105～120当量の範囲が好ましい。

これによって、確実に水酸化ニッケルを、オキシ水酸化ニッケルに転化するこ
とができる。

20 (正極合剤)

本発明において正極は、通常、正極活物質、導電材、電解液、バインダー等を
混合して正極合剤とし、これを成形して正極合剤成形体とする。

(正極合剤の作製)

25 例えは、所用の原料を用いて表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニ
ッケル粒子を作製し、更に酸化剤を添加して、コバルト高次酸化物を配した複合

オキシ水酸化ニッケルを製造する。

これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることで確認できる。

- 5 またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度を、EDTA滴定あるいはICP分析によって測定し、以下の電池設計の基礎データとする。

上記表面にコバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケル粒子を正極活物質とし、これに必要に応じて、例えば、炭素粒子を導電材として配合し、さらにアルカリ電解質液を添加し、さらに、必要に応じてバインダなどを混合して

- 10 正極合剤とする。

この正極合剤を、プレス等により、その外径が金属缶の内径にほぼ等しい中空円筒形状に成形し正極合剤成形体とする。

そして、成形された正極合剤は、正極活物質粒子、および導電材粒子が相互に結着し、粒子間の粒界には電解液が充填されている。

- 15 正極合剤成形体は、正極活物質、集電体、電解液から構成されるが、各成分の組成は、成形強度などを考慮して決定される。

また、成形体の密度が電池設計にとって必要となるため、測定が必要である。

- 本発明においては、さらに、正極の導電性を改善するために、正極材料（正極
20 合剤）に炭素粒子を含有させることが望ましい。

かかる炭素粒子としては、例えば、黒鉛、ケッテンブランクやアセチレンブランクなどのカーボンブランクを用いることができる。

炭素粒子の配合は、15質量%以下が好ましく、正極活物質：炭素粒子=100：3～10（質量比）の範囲が特に適切である。

- 25 炭素粒子の配合比がこれより高いと活物質量が相対的に減少するため高容量化

に適さなくなり、一方、炭素粒子の配合比がこれより低いと電子電導性が相対的に低下するので高出力特性にやや劣るものとなる。

本発明においては、特に、前記配合される炭素粒子の比表面積が $1.0 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に、 $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに $0 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子
5 が選ばれることが好ましい。

上記の場合において、比表面積 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、粒径が大き過ぎてや
や集電効率が低下し、充分に優れた高率放電が得られない。

また、比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、炭素粒子は酸化され易くなり、
生成する炭酸イオンが自己放電を加速し、放電容量の若干の低下を招来するので、
10 上記範囲内で選択されることが好ましい。

また、上記炭素粒子の場合は、配合量が $3 \sim 15$ 質量%、特に $5 \sim 12$ 質量%、
さらに $7 \sim 10$ 質量%であることが好ましい。

ここで、正極合剤中に占める炭素粒子量が、 3 質量%未満では、十分な集電効率を得ることがやや難しく、高率放電特性がやや低下する傾向がある。

15 また、 15 質量%を超えると、結果的に、正極活物質量の低減となるため、電池容量の若干の低下を招来する。

またさらに、炭素粒子が比表面積の異なる 2 種以上の炭素粒子群の混合系であつてもよく、この場合、特に、炭素粒子が比表面積 $1.0 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子 $25 \sim 75$ 質量%及び比表面積 $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子 $75 \sim 25$
20 質量%の混合系であることが好ましい。

比表面積 $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子が 25 質量%未満では（比表面積 $1.0 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子が 75 質量%を超える）、集電効率が若干落ちて、放電容量の若干の減少傾向が認められる。

逆に、比表面積 $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子が 75 質量%を超えると（比表面積 $1.0 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子が 25 質量%未満）、材料のコストアップ

を招来するだけでなく、炭素微粒子が酸化されて生じる炭酸イオンで自己放電が加速され、放電容量の若干の減少傾向が認められる。

すなわち、正極合剤による正極の構成、電極ないし電池の特性については、炭素粒子の比表面積が電池特性に大きく影響し、炭素粒子の組み合わせや含有量なども電池特性の向上に深く関係し、導電材としての炭素粒子の比表面積、比表面積の異なった炭素粒子の混合系、正極合剤中に占める炭素粒子量などを適切に選択・設定した場合、高率放電特性が改善されるだけでなく、高容量化も達成される。

この態様の正極合剤の主体を成す水酸化ニッケル系化合物は、たとえば水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケルーオキシ水酸化ニッケル混合系（混成系）、あるいはこれらと亜鉛やコバルトとの共晶体である。

そして、これら水酸化ニッケル系化合物粒子としては、一般的に、平均粒径5～15 μm程度のものが使用される。

上記において、正極合剤中に占める炭素粒子は、比表面積がほぼ一定ないし一様であってもよいし、また、上記のように比表面積の異なる炭素粒子を複数種混合した形態であっても良い。

(正極の成形)

本発明の球状オキシ水酸化ニッケル粒子は、次いで、以下の工程によって正極に成形される。

1) 正極合剤成分の混合

正極合剤は、正極活性物質に、正極合剤添加物である導電材、バインダ、潤滑剤および電解液などを混合して得られる。

この正極合剤の成分である導電材は、正極合剤中の内部抵抗を低減するために用いるものであり、一般にグラファイトが用いられる。

また、バインダは、正極合剤を成形する際に保形性を高め、成形作業中および電池内で保形性を維持するために用いられる。このバインダとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどが用いられる。

- また、潤滑剤は、正極合剤を成形するにあたって、金型を用いて成形を行うが、
5 正極合剤成形体と金型との滑りを向上させ、製造歩留まりを改善するために用いられる。

この潤滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、エチレンビスステアラマイドなどが用いられる。また、電解液は、正極合剤中のイオン導電性を高めるためと、成形性を高めるために用いられる。

- 10 この電解液は、電池の正極と負極の間のイオン導電を維持するために用いられる電解液と同じものを用いることが好ましい。

好ましい電解液は 40% KOH 水溶液である。

これらの正極合剤成分の配合比率は、質量比で正極活物質：導電剤：バインダ：潤滑剤：電解液として、90～92：4～6：0.05～0.5：0.05～0.

- 15 3.0：4～6 の配合比が好ましい。

これらの成分は、ロータリーミキサー、ヘンシェルミキサーなどの攪拌装置で混合される。

2) ローラコンパクション処理

- 上記工程において配合された正極合剤は、次いで、ローラコンパクタによって
20 圧縮加圧され、造粒のために充填密度を高められる。このローラコンパクタは、双ロール間に正極合剤を供給し、加圧して充填密度を高めるものであり、圧縮応力は、印加力をローラ幅で割った $0.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ の範囲のものが好ましく、 $1.5 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ の範囲がより好ましい。

- このローラコンパクタは、半径の 2 乗およびロール幅に比例して処理量を向上
25 させることができる。

3) グラニュレーション処理

ローラコンパクション処理された正極合剤は、圧縮塊状となっている。

これを用いて成形体を作製するためには一旦粒状に造粒する必要がある。

そのためにロール表面に互いに嵌合する突起を有する双ロールを用いたグラニ

5 グラニュレータによるグラニュレーション処理を行う。

圧縮塊状に成形された正極合剤はこのグラニュレータに通すことによって、粒状に破碎される。

得られる粒子の径は、 $10\text{数}\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度のものである。

4) 分級処理

10 上記工程で得られる正極合剤粒子はそのサイズによって分級される。本発明においては、 $200 \sim 800\mu\text{m}$ の範囲の粒子とすることによって、充填密度の高い正極合剤成形体とすることができます。

$200\mu\text{m}$ 未満の造粒粉は、金型成形する際、造粒粉の計量に時間が掛かり不適である。

15 また、 $800\mu\text{m}$ を越える造粒粉は、金型成形する際、成形体の重量がばらつくため不適である。

この分級処理によって篩分された径が大きな粒子は再度グラニュレータ処理に供給して再利用され、また、形の小さな粒子は、ローラコンパクタ処理工程に供給され再利用されるといった造粒システムが、量産設備の中で構築可能である。

20 5) 成形

上記工程で造粒された正極合剤粒子は、次いで、金型を用いて正極成形体に成形される。

インサイドアウト型の正極合剤は、中空円筒状をしており、中央のマンドレルを有し、所要の体積を有する円筒形状の金型中に上記正極合剤粒子を充填して、

25 雄型を圧入することにより成形が行われる。このときの成形圧力は、 0.5×1

0⁸～9.8×10⁸Paの圧力が好ましい。成形圧力が上記範囲を下回った場合、必要な正極合剤の充填密度が得られず、また、粒子同士の接触も確保しにくくなるので、電池とした場合、所定の放電容量が得られない。一方、成形圧力が上記範囲を上回った場合、正極合剤中に電解液が浸透しにくくなり、その利用率を下げてしまう。

上記正極活物質粒子を用いることによって、以下の理由で、成形密度が改善され、また、これを用いた電池においては、放電容量の改善が見られるなど、優れた効果を奏することが明らかとなった。

1) 球状結晶をしており、ローラコンパクタで従来より加圧力を増加しても、

10 結晶が破壊されないため、成形密度を上げても利用率が低下せず、従って実放電容量が大きく改善される。

従来は不定形の粒子形状のため成形密度が上げられなかった。

また、成形密度を上げると応力集中が激しく、その部分での活物質の結晶破壊などが起こり利用率が低下するため、成形密度を上げても実放電容量は改善されなかった。

2) 形状が球状をしているため、充填後の結晶間の空間が減少するため、成形密度が大幅に改善される。

3) ローラコンパクタが比較的低圧力でも同等の成形密度の成形体が得られるため、作業性が格段に改善した。

20 4) 分級時の収率が改善した。すなわち、二酸化マンガンにおいては、40%程度であった一次収率が、本発明のオキシ水酸化ニッケルの場合には、60%程度に改善され、経済性が向上した。

5) 成形体強度が改善された。そのため、成形歩留まりが向上するとともに缶への正極成形体挿入時の割れや欠けなどが極端に低減され粉塵作業環境も向上し、25 経済性が改善された。

(正極合剤の変形例)

本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、上記水酸化ニッケル系化合物からなる正極活物質と黒鉛とを主成分とする態様の正極合剤の場合、該合剤に、

- 5 さらにステアリン酸化合物を配合含有させることが好ましい。

上記において、ステアリン酸化合物の配合量は、前記正極合剤中に0.05～0.5質量%、特に0.1～0.3質量%の割合で配合されていることが望ましい。

10 ステアリン酸化合物の配合がこの範囲を上回った場合、成形作業性の向上効果が充分に得られないばかりでなく、正極活物質の配合量を圧迫することになり、電池容量が若干減少傾向を示し、コスト的にデメリットとなるばかりか、最終的に組み立てる電池の電気容量の観点からも不利となり、且つ、重負荷放電特性への悪影響もある。

一方、ステアリン酸化合物が上記範囲を下回った場合、ステアリン酸化合物添加による顆粒状合剤の潤滑性及び流動性の効果が薄れて成形作業性が若干低下するばかりでなく、製造歩留まりも若干低下し、量産性が損なわれる。

配合されるステアリン酸化合物は、ステアリン酸亜鉛又はステアリン酸カルシウムより選ばれる少なくとも一つの物質であることが望ましい。

20 ステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウムは潤滑性に優れ、比較的少量の添加で所期の目的を達成するため、電池の放電容量の低下をもたらさないからである。

また、これらの添加量については、従来のアルカリマンガン電池に比べて高率放電特性を有し且つ高容量な、ニッケル亜鉛電池を、低成本で大量生産するという意味において上記範囲の配合が望ましい。

- 25 このステアリン酸化合物は、粉末状で用いることが好ましく、その平均粒径は、

1～10 μmが好ましい。

平均粒径がこの範囲を下回った場合、取り扱いが困難であるばかりでなく、顆粒状正極合剤の表面に均一に被覆するのに時間がかかる。

一方、平均粒径が上記範囲を上回った場合、ステアリン酸化合物が正極合剤顆

5 粒表面を十分被覆できず、潤滑性改善の効果が発揮されない。

上記水酸化ニッケル系化合物等の正極活物質と黒鉛にステアリン酸化合物が配合された態様の正極合剤からなる成形体を製造する方法としては、水酸化ニッケル系化合物と黒鉛を主成分とした正極合剤の混合物を顆粒状に造粒する工程と、かかる顆粒状合剤にステアリン酸化合物を添加する工程を具備する下記の方法を

10 例示することが出来る。

第2図に、この方法を工程順にフローチャートとして示した。

(S1：ドライ攪拌)

正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル粉末に、黒鉛粉末を加え万能攪拌ミキサーにてドライ攪拌する。

15 攪拌時間は、約5分間程度である。

このときの黒鉛添加率 ($[\text{黒鉛粉末質量}] / [\text{活物質質量} + \text{黒鉛粉末質量}]$) は3～10質量%の範囲が好ましく、さらに好ましいのは5～8%である。黒鉛含有率がこの範囲を上回ると、成形性、成形作業性は良好となるが、放電容量が低下して、所期の目的を達成しない。

20 一方、黒鉛含有率が上記範囲を下回ると、放電容量は向上するが、正極活物質内の導電性が低下し、重負荷放電特性低下の問題を引き起こす原因となる。

(S2：ウェット攪拌)

上記ドライ攪拌によって得られた混合粉末100質量部に対し、電解液を添加して万能攪拌ミキサーにてウェット攪拌する。

25 この工程により、上記ドライ攪拌で混合した正極合剤成分粉末が、相互に凝着

し成形可能となる。

この工程において用いる電解液の量は、正極合剤成分100質量部に対して、2～7質量部程度であり、また、攪拌時間は、約5分間程度で十分である。

(S 3 : 圧縮)

5 次に、得られた混合物をロール状プレスにて板状に圧縮する。

このとき、この板状の被圧縮物の厚さが、1mm以下になるように、ロール状プレスの圧力等を調整する。

(S 4 : 破碎)

続いてこの板状の被圧縮物を破碎機にて破碎する。

10 (S 5 : 篩い分け)

次に、22～100メッシュの自動篩分機にて分級して、粒径150～710 μm 程度の顆粒状正極合剤を選別する。

(S 6 : 混合攪拌)

上記工程によって得られた顆粒状合剤に、ステアリン酸化合物粉末を所定量添
15 加して混合攪拌する。攪拌時間は、およそ5分程度で十分である。

(顆粒状合剤)

上記工程によって、ステアリン酸化合物粉末を顆粒表面に付着させた顆粒状合
剤が製造される。

以後、この顆粒状正極合剤は、金型中に充填され、圧縮成型により、中空円筒
20 状の正極合剤に成形され、通常行われている電池製造工程によって電池に組み立てられる。

[負極材料]

本発明で用いられる負極材料は、負極活性物質である亜鉛合金を主成分とする負
25 極材料であり、公知の二酸化マンガンー亜鉛一次電池で使用されている無水銀、

無鉛の亜鉛ゲルを用いることができる。

(負極合剤の作製)

負極については、公知の二酸化マンガノー亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の亜鉛ゲルを用いることができる。この負極ゲル密度も、電池設計のデータとして必要であるので電池製造にあたっては測定しておくことが望ましい。

この負極材料は、ゲル状であることが取り扱いの点で望ましい。負極材料をゲル状とするには、負極活性物質に電解液及び増粘剤を添加することにより容易にゲル化することができる。

本発明において用いる亜鉛合金は、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。

具体的には、インジウム0.06質量%、ビスマス0.014質量%、アルミニウム0.0035質量%を含む亜鉛合金が、水素ガス発生の抑制効果があり望ましい。

特にインジウム、ビスマスは放電性能を向上させるため望ましい。

負極作用物質として純亜鉛ではなく亜鉛合金を用いることが好ましい理由は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くし、密閉系の電池製品とした場合の電池内部での水素ガス発生を抑制して、漏液による事故を防止するためである。

また、亜鉛合金の形状は、表面積を大きくして大電流放電に対応できるよう粉末状とすることが望ましい。

本発明において好ましい亜鉛合金の平均粒径は、100～350μmの範囲が好ましい。

つまり、平均粒径が100μm程度以下の場合は、電解液及びゲル化剤との均一混合が困難化するだけでなく、表面が活性であることに伴って酸化され易いなど不安定化を招来する傾向がある。

一方、平均粒径が350μm程度を超えると、表面積の低減によって、大電流

放電への対応が困難になる恐れがある。

また、平均粒径が上記範囲を下回った場合、電池組み立て時の取り扱いが難しく、電解液及びゲル化剤と均一に混合することが困難になるばかりでなく、表面が活性であることから酸化されやすく不安定である。

- 5 また、本発明において用いられる増粘剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸などを用いることができる。

特に、ポリアクリル酸が、強アルカリに対する耐薬品性に優れているため好ましい。

10 [電解液]

本発明で用いられる電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ塩を溶質として用いた水溶液が好ましく、特に、水酸化カリウムを用いることが、好ましい。

- 15 また、本発明においては、上記水酸化カリウムなどのアルカリ塩を水に溶解して電解液とするが、さらに電解液中に亜鉛化合物を添加することが望ましい。

かかる亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの化合物が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。

- 20 電解液として少なくとも亜鉛化合物を含有するアルカリ性水溶液を用いるのは、アルカリ性水溶液中での亜鉛合金の自己溶解が酸性系の電解液と比較して格段に少なく、更には亜鉛合金のアルカリ性電解液中での自己溶解を亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛を溶解して亜鉛イオンを予め存在させておくことにより更に抑制するためである。

電解液の濃度は、7～11mōl／lの範囲とすることが、高い電気導電率を得るために最適である。

- 25 そして本発明においては、上述したようにニッケル亜鉛一次電池において活性

物質及び電解質を最適化することにより優れた高容量電池を実現するものである。

[電池の製造方法]

以下、本発明による密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法について過程を追
5 つて詳細に説明する。

(正極ケースの処理)

鉄基材表面にニッケルメッキを施した金属板を絞り加工して得た J I S 規格 L
R 6 形（単 3 形）電池用の円筒状正極ケースを用意する。

この正極ケース内壁面に、黒鉛粉末を質量比で 20 % 程度分散含有する塗料を
10 スプレーガンで噴霧・塗布した後、溶媒を揮散させて乾燥し、正極ケース内壁面
に黒鉛系層を形成することによって電池内部抵抗を低下させることもできる。

(正極合剤（正極）の作成)

次いで、所用の原料を用いて表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニ
ッケル粒子を作製し、更に酸化剤を添加して、コバルト高次酸化物を配した複合
15 オキシ水酸化ニッケルを製造する。

生成物が複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRD による同
定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定で Ni のほぼ総
量が 3 倍になっていることで確認できる。

正極作用物質粉末と、導電剤で、かつ成形性および金型に対する離型性を付与
20 する人造黒鉛粉末とを混合・攪拌する。

その後、J I S 規格 L R 6 形電池用に相当する正極合剤成形金型を使用して、
中空円筒形の正極合剤を加圧成形する。

(負極の作成)

無汞化亜鉛合金粉末と、酸化亜鉛添加水酸化カリウム水溶液（電解液）と、ゲ
ル化剤とを、減圧下で攪拌・混合することにより、ゲル状亜鉛負極を調製する。
25

(セパレータの作成)

ポリエチレン樹脂などの纖維からなる不織布を捲装し、その一部加熱接着して円筒体を作成する。

さらに、例えばポリエチレン樹脂シートから円板を打ち抜き、この円板を前記

- 5 円筒体の一端に加熱接着して有底円筒状のセパレータを作成する。

(アルカリ電池の組立)

上記、作成した円筒形の正極合剤、ゲル状亜鉛負極、およびセパレータを、 J
I S 規格 L R 6 形電池用に相当する正極端子を兼ねる正極ケース内に、装着・配
置して単 3 形アルカリ電池を組み立てる。

- 10 この態様の製法は、正極活物質の製造後の環境を管理することによってその劣
化を防止することを特徴とするものである。

ニッケル高次酸化物である正極活物質は、オキシ水酸化ニッケル粒子を主体と
するものであるが、この化合物は、水分に敏感であり、ニッケル高次酸化物を水
分を含有する環境に放置した場合に、水分と反応しそれ自身は還元され水酸化ニ
15 ッケルに変質してしまう。

完全に水酸化ニッケルに還元されたニッケル化合物はもはや起電力を生じない
ため、電池を構成することはできない。

従って、正極活物質であるニッケル高次酸化物を用いて電池を組み立てる際に、
ニッケル高次酸化物を乾燥空气中において保存することが望ましい。

- 20 しかしながら、空気中の水分を完全に除去することは極めて大がかりな設備が
必要となり、電池製造の作業性を損なうことになる。

そのために、空気中の水分を除去する手段に変わる手段によってニッケル高次
酸化物と水分との反応を抑制する手段を検討し、本方法の発明を完成するに至っ
たものである。

- 25 すなわち、ニッケル高次酸化物を用いた電池組み立て工程前において、ニッケ

ル高次酸化物が、温度30°C以上の温度環境に暴露されることのないよう、その保管条件を管理することによってニッケル高次酸化物の変質を防止するものである。

このような設備としては、正極活物質を保管管理する場所の室温を冷却することによって達成される。
5

これはいわゆる一般的の空調設備で充分である。

なお、温度調整と同時に湿度を低下させることができる設備があればさらに好ましい。

10 (電池製造方法の変形例)

次に、本発明の密閉型ニッケル亜鉛一次電池を製造するための好適方法について述べる。

この方法は、電池の製造において、電池組立て後、高温エージングを施すこと

を特徴とする。

15 前記高温エージングは、温度40~80°Cで、24時間~72時間行うことが
好ましい。

組立て直後の密閉型ニッケル亜鉛一次電池を、温度 $\equiv \theta$ [°C]、時間 $\equiv t$ [時間]とする時、 $(\theta : t) = (40 \sim 80 : 24 \sim 72)$ のレンジの組み合せでエージングすることによって容易にOCV調整 (OCVを低下させる) が可能となる。

20 OCVの調整方法としては、従来、コイン型マンガン・リチウム一次電池のように任意の定抵抗を直結させて部分放電させる方法が一般的である。

しかしながら、この方法は放電ユニットや必要以上の放電を避けるための電圧制御システムなどの設備が必要になる。

即ち、最終製品がこの設備コストを含むためコスト高になる。

25 この様な定抵抗直結の部分放電による電圧調整が一般的に用いられて来た理由

として、水溶液系、非水溶液系を問わず、①負極に自己放電し難い活物質が用いられて来ていること、同様に②正極に自己放電し難い活物質が用いられて来ていること、などが挙げられる。

前者①については、非水溶液系のリチウム、水溶液系の亜鉛などの負極活物質
5 が挙げられる。

非水溶液系のリチウムは、例えばプロピレンカーボネート (PC) との組み合
わせで、その表面に炭酸リチウム化合物の被膜を形成し自己放電が起り難くなる。

水溶液系の亜鉛は、例えば水酸化カリウム (KOH水溶液) との組み合わせで、
水酸化亜鉛化合物の被膜を形成し自己放電が起り難くなる。

10 後者②については、通例、電解液の酸化還元電位よりも卑な活物質が使用され
て来ている。

例えば非水溶液系の二酸化マンガン、水溶液系の二酸化マンガンなどが上げら
れる。

それぞれ、例えばPC、KOH水溶液などの電解液が組み合せられるが何れも
15 電解液の酸化還元電位よりも卑なので電気化学的な自己放電は起らない。

従って、定抵抗直結により部分放電を行なって正極あるいは負極、もしくは正
負極の両方の電位を下げるのが効率的であった。

本発明者らが開発しているニッケル亜鉛一次電池は、正極にオキシ水酸化ニッ
ケル、電解液にKOHを主体とするアルカリ電解液を用いている。

20 オキシ水酸化ニッケルは、電解液（水）酸化還元電位よりも貴なので自己放電
を起こす。

そこで温度 : θ と時間 : t のファクターで適切な自己放電を起こさせてOCV
の調整を行なう方法を提供するものであり、それによって定抵抗放電の様な付加
設備は不要となる効果を有する。

25 次に、本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、亜鉛およびコバルト単

独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケル等のニッケル高次酸化物を正極活物質とする態様の電池の好適製造法について述べる。

この方法は、電池組立て前の前記ニッケル高次酸化物の保管を温度30°C以下の温度にすることを特徴とし、密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造において、正5 極のニッケル高次酸化物を簡単な設備で安定に管理し、電池の製造過程で自己放電によって容量が低下することを抑制する。

上記正極活物質は、表面にコバルト高次酸化物層で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶している複合オキシ水酸化ニッケルであって良い。

10 「実施例」

以下本発明を実施例に基づいて説明する。

(実施例1～5および比較例1～4)

大気雰囲気で5% Zn、1% Coをドープした水酸ニッケル粒子100重量部に7重量部のCo(OH)₂を加え攪拌しながら10N NaOHを15重量部噴霧しながらマイクロウェーブによる加熱によって表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更にこの系に次亜塩素酸ナトリウムを加えて酸化を進め、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルとした。

これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRDによる同定20 と、硫酸第一鉄アンモニウム/過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることから確認した。

またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度は、EDTA滴定並びにICP分析によって測定したところ54%であった。

上記方法によって得られた正極活物質にカーボン及び電解液を添加して成形し25 正極合剤を形成した。

正極合剤を形成する各成分の量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、下記の重量比で配合し、成形した。

複合オキシ水酸化ニッケル：カーボン：12N KOH=100：6：5

この時の成形体密度は、3.22 g/cm³程度であった。

5 負極については公知の二酸化マンガノー亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の亜鉛合金を用いて、負極合剤を形成した。負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。

亜鉛：吸水性バインダー：12N KOH=100：1.5：55

この時の亜鉛ゲルの密度は2.70 g/cm³程度であった。

10 電解液としては、12NのKOH水溶液を用いた。

こうして得られた正極合剤、負極ゲルを質量測定しながら缶の中に収め正極理論容量に対する電解液比率1.3 ml/Ahになるよう注液し、表1の実施例1～3に示す構成として、集電体／ガス・リリース・ベントを具備した金属板／負極トップを、一体化した封口体でクリンプ封口して、第1図に示すAAサイズの

15 ニッケルー亜鉛一次電池を作製した。

更に正極理論容量に対する電解液比率を、1.7、1.6、1.0、0.8 ml/Ahとなるようにしたこと以外は、実施例3の電池と同様にして、実施例4～5および比較例3～4の電池を作製した。

20 作製した電池の正極理論容量、負極理論容量、負極／正極理論用量比を表1に併記する。

出来上ったそれぞれの電池を20°C雰囲気で3日間放置して活性化させた後、20°C雰囲気下で150mA 1.0Vカット・オフの定電流放電を行なった。

その後、得られた放電容量を正極の理論容量で割って正極利用率を算出した。

以上の結果を表1に示す。

[表 1]

実施例番号	正極理論容量 (mA h)	負極理論容量 (mA h)	負極／正極 理論容量比	電解液比率 (m l / A h)	正極利用率 (%)
実施例 1	2 5 1 0	2 5 1 0	1. 0	1. 3	8 7
実施例 2	2 2 9 0	2 9 7 0	1. 3	1. 3	8 6
実施例 3	2 1 0 0	3 3 5 0	1. 6	1. 3	8 6
実施例 4	2 1 0 0	3 3 5 0	1. 6	1. 6	9 0
実施例 5	2 1 0 0	3 3 5 0	1. 6	1. 0	8 0
比較例 1	1 8 9 0	3 7 8 0	2. 0	1. 6	9 0
比較例 2	1 5 1 0	4 5 3 0	3. 0	1. 6	8 9
比較例 3	2 1 0 0	3 3 5 0	1. 6	0. 8	4 2
比較例 4	2 1 0 0	3 3 5 0	1. 6	1. 7	9 0

また、従来のニッケル亜鉛二次電池で採用されている負極／正極理論容量比を

5 2および3としたこと以外は実施例4と同様にして比較例1および比較例2の電池を作製した。

表1から、比較例1および比較例2の二次電池デザインでは、容量比として2～3は必要なことから、これを所定の体積を有する電池缶体に収容するためには、必然的に表1の正極・負極の各理論容量となり、電池容量は1 5 0 0～1 9 0 0

10 mA hとなることが確認出来る。

一方、本発明の一次電池の設計とした電池では容量比1. 0～1. 6と低目に設定出来るので、比較例の電池に対して最大約70%もの高容量化が可能であることが実証された。

また、表1から正極理論容量に対する電解液比率は、容量規制極である正極利用率と相関しており、1. 0～1. 6 m l / A h が適正であることが判る。1. 6 m l / A h を超える領域 (1. 7 m l / A h) では正極利用率が既に和しており、これを越える電解液の添加は決められた電池内体積の中では体積ロスになる。

また、1. 0 m l / A h に満たない領域 (0. 8 m l / A h) では正極利用が

激減し、実用的でないことが明らかである。

これは、電解液が不足していて正極のオキシ水酸化ニッケルへのプロトン拡散が十分に行なわれないと推測される。

(実施例 6～8 および比較例 5)

5 表 1 の実施例 4 の電池において、電解液組成および電気導電率を表 2 の実施例 6～8 に示すように変更したこと以外は上記実施例 4 に準じて各実施例あたり 2 本の電池を作製した。

また、比較のために電気導電率を 0.16 S/cm に設定した電池（比較例 5）を作製した。

10 これらの電池を、上記実施例 1～5 と同様に、 20°C 霧囲気で 3 日間放置して活性化させた後、これを 2 つに分けて、一方を 20°C の霧囲気下で $150 \text{ mA} \cdot 1.0 \text{ V}$ カット・オフの定電流放電を行ない、もう一方を 45°C の霧囲気に 2 週間放置したあと、同様に 20°C 霧囲気下で 150 mA の定電流放電を行ない、両者の利用率の比をとって 45°C の霧囲気に 2 週間放置における容量維持率とした。

15 その結果を表 2 に併せて示す。

因みに、通常の市販の AA サイズの二酸化マンガン-亜鉛一次電池は、容量確認電流が 20 mA 放電、中間的な電流が 150 mA 電流となっている。

つまり 150 mA 放電で、放電レート特性に対する二酸化マンガン-亜鉛一次電池対比の定性判断が出来る。

20

[表2]

実施例番号	負極／正極理論容量比	電解液比率 (ml/Ah)	電解液組成	電気導電率(S/cm)	正極利用率(%)	容量維持率(%)
実施例4	1. 6	1. 6	12N KOH	0. 41	90	85
実施例6	1. 6	1. 6	12N NaOH	0. 20	72	95
実施例7	1. 6	1. 6	12N KOH + 1N LiOH	0. 35	85	93
比較例5	1. 6	1. 6	12N NaOH + 1N LiOH	0. 16	30	98
実施例8	1. 6	1. 6	12N KOH + 1N NaOH	0. 40	90	91

表2から電気導電率と正極利用率とは相関し、電解液の電位導電率が0. 2 S / cm以上ないと十分な正極利用率が得られないことが明らかとなった。

5 また容量維持率については、実施例4に見られるKOH単独の電解液よりもLiOH、NaOHが添加されている電解液(NaOHは単独系も含む)の方が高いことが明らかとなった。

しかしながら電解液においてLiOHや、NaOHの比率が高くなると電気導電率が低下し正極利用率が低下することから、用途や要求特性に応じて選択して

10 使用する必要があることが明らかとなった。

以上の結果から、電気導電率が0. 2 S / cm以上であって、KOHをベースとしてNaOH、LiOHの少なくとも一つ以上が添加されている系、もしくはNaOHベースとするか、12Nに満たないNaOHを用いてLiOHが添加されている系が好ましいことが明らかとなった。

15 また、NaOH、あるいはLiOHを用いて電気導電率を0. 2 S / cm以上とするためには、表2に示したトータル・アルカリ塩濃度を12N或いは12N + 1N = 13Nから、これをもっと薄い濃度、例えば9~11Nに希釈して用いれば良いことが明らかとなった。

更に、比較として、市販のAAサイズの二酸化マンガンー亜鉛一次電池(通称

“アルカリ電池”)を購入して同様に150mA/1.0Vカット放電し放電容量を求めた後、これを分解し電池内の二酸化マンガンを定量し、理論容量に対する比率から利用率を求めたところ70%であった。

表2における実施例4、6、7、8の電池はいずれも市販のアルカリ電池の利用率を上回るものであり、この電池系が放電レート特性において優位であること5が確認された。

(実施例9～13)

表1の実施例4の電池において、正極合剤に Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、および CaF_2 の4種類の金属酸化物または金属フッ化物を0.4重量部添加したこと10以外は同様の方法で電池を作製した。

また、電池試作後のエージング条件、正極利用率並びに容量維持率の測定についても上述の方法と同様とした。

その結果を表3に併せて示す。

表3の結果から、Y、Er、Ybの酸化物、およびCaフッ化物を正極に添加15した電池系を、表2の対応する実施例4の結果と比較した結果、容量維持率改善に効果的であることが確認できた。

また表3の実施例の正極利用率は実施例4と比較しても遜色がないことが確認された。

特に正極に Y_2O_3 を添加した系と12N KOH+1N NaOHとの組み20合せとなる容量維持率は非常に優れていることが明らかとなった。

これは、電解液は、KOH単独系のみならずNaOH、LiOH添加と全体の濃度を適宜調整し電気導電率として0.2S/cm以上を保ちながら、正極にY、Er、Yb酸化物、あるいはCaフッ化物を添加することによって、正極利用率を損なうこと無く、貯蔵時の容量維持率を向上させることができることを示唆している。

[表3]

実施例番号	負極／正極理論容量比	電解液比率 (ml/Ah)	電解液組成	正極添加剤 (質量%)	正極利用率 (%)	容量維持率 (%)
実施例9	1. 6	1. 6	12N KOH	Y ₂ O ₃	89	92
実施例10	1. 6	1. 6	12N KOH	Er ₂ O ₃	89	90
実施例11	1. 6	1. 6	12N KOH	Yb ₂ O ₃	89	90
実施例12	1. 6	1. 6	12N KOH	CaF ₂	90	91
実施例13	1. 6	1. 6	12N KOH + 1N NaOH	Yb ₂ O ₃	90	95

尚、本実施例は何れもAAサイズをベースにしたが、必ずしもこれに限定され
5 るわけではなく様々なサイズに適用し得るものである。

また、正極活物質に表面を高次コバルト化合物で被覆した複合オキシ水酸化ニッケルを取上げたが、オキシ水酸化ニッケルを用いても同様な結果が得られることが判明しており、正極活物質もこれに限定されるものではない。

(実施例14～19および比較例6、7)

10 (正極の作製)

オキシ水酸化コバルトにより被覆されたオキシ水酸化ニッケル粉末9.0質量%に対して、黒鉛粉末5.4質量%を10分間混合し、これに、4.0質量%濃度の水酸化カリウム水溶液4.6質量%を添加し、汎用混合器で30分間混合し、混合粉末を得た。

15 これを外径13.3mm、内径9.0mm、高さ13.7mmの中空円筒状に加圧成形し、正極合剤ペレットを得た。

(負極の作製)

In : 0.01質量%、Bi : 0.01質量%及びAl : 0.003質量%を含む粒径100～300μmの亜鉛合金粉末64.58質量%に対して、ゲル化

20 剤としてのポリアクリル酸0.381質量%を加え、汎用混合器で5分間攪拌し、

均一に混合した。

次いで酸化亜鉛を3.5質量%溶解した3.5質量%濃度の水酸化カリウム水溶液3.5質量%に、水酸化テトラブチルアンモニウム0.0006質量%を添加し、
10分間混合攪拌して十分に分散させた後、前記亜鉛合金粉末の混合物を4分間
5かけて徐々に添加すると共に、150mmHg以下の減圧状態で攪拌・混合し、更に、10mmHg以下の減圧状態にして5分間攪拌して、均一なゲル状負極を製造した。

(電池の組立)

このようにして製造されたゲル状負極を用いて第1図に示す単3形アルカリ電池を組み立てた(実施例14)。

組立てた上記の各LR6電池について、約2日間のエージングの後、20°Cの雰囲気下で150mAおよび1000mAの定電流放電を行ない、正極活物質の利用率として理論容量に対する放電容量の比を調べた。

その結果を表4に示す。

15

[表4]

	正極質量 (g)	正極活性物質に 対する 非固体部体積の比	非固体部の 体積占有率 (体積%)	理論放電容量 (mAh)	150mA 放電容量 (mAh)	1000mA 放電容量 (mAh)	150mA 利用率 (%)	1000mA 利用率 (%)	利用率 (%)
比較例6	8.7	0.52	32%	1910	1413	573	74	30	43
実施例1 4	9.0	0.46	29%	1980	1743	852	88	51	57
実施例1 5	9.3	0.41	27%	2051	1825	1046	89	59	62
実施例1 6	9.6	0.36	24%	2121	1909	1209	90	55	62
実施例1 7	10.0	0.31	22%	2192	1994	1359	91	59	62
実施例1 8	10.3	0.26	19%	2262	2036	1335	90	55	59
実施例1 9	10.6	0.22	17%	2332	2099	1283	90	55	55
比較例7	10.9	0.18	14%	2403	1970	649	82	27	27

[表4]

正極合剤2の重量すなわち正極重量を表1に示すように、9.3 g、9.6 g、10.0 g、10.3 g、10.6 g、8.7 g、および10.9 gとすること以外はすべて実施例14と同様に単3形アルカリ電池を製造した（実施例15、実施例16、実施例17、実施例18、実施例19、比較例6、および比較例7）。

5 これらの電池についても、実施例14と同様、電池特性の測定を行った。

その結果を表4に併記する。

表4に示すように、正極に占める非固体部体積の正極活物質の体積に対する比が、0.52と、本発明の範囲を超えた比較例6の場合、1000mAの放電容量および利用率が著しく減少している。

10 これはオキシ水酸化ニッケル粒子や黒鉛粒子の固体粒子間の接触点が減少し、正極全体の電気伝導性を減少させるため高率放電特性が劣化したことによる。

一方、正極に占める非固体部体積の正極活物質の体積に対する比が、0.18と、本発明の範囲に満たない比較例7の場合も、1000mAの放電容量および利用率が著しく減少している。

15 これは、オキシ水酸化ニッケルの放電反応に必要な電解液中の水分が粒子表面上で局所的に不足することにより反応を阻害するため、高率放電特性が劣化したことによる。

また、正極合剤に占める非固体部体積の割合を、32体積%と、本発明の範囲を超えた比較例6の場合、150mAの放電容量および利用率が著しく減少して

20 いる。

これは、金属缶に充填された正極の成形強度が弱まり、以降の製造プロセスにおいて活物質の脱落が著しく、放電容量が低下したことによる。

一方、正極合剤に占める非固体部体積の割合を、14体積%と、本発明の範囲に満たない比較例7の場合も、150mAの放電容量および利用率が著しく減少

25 している。

これは、金属缶に充填された正極に破損や亀裂などが起こりやすくなるため、正極全体の集電性が損なわれ、放電容量が低下したことによる。

(実施例 20～22 および比較例 8)

表 5 に示すように、オキシ水酸化ニッケル粉末 90 質量%に対して、黒鉛粉末 5 を 0 質量%、2.7 質量%、8.1 質量%、10.8 質量%とすることと、添加する 40 質量%濃度の水酸化カリウム水溶液を 2.3 質量%、3.5 質量%、5.8 質量%、6.9 質量%とすること以外はすべて実施例 17 と同様にして単 3 形アルカリ電池を製作した（実施例 20、実施例 21、実施例 22、比較例 8）。

これらの電池についても実施例 14 と同様にして電池特性の測定を行った。

10 その結果を表 5 に記載する。

[表5]

	正極活性物質の配合比 (質量%)	黒鉛の配合比 (質量%)	電解液の配合比 (質量%)	正極活性物質 体積に対する 非固体部体積の比	非固体部の 体積占有率 (体積%)	理論放電容量 (mA.h)	150mA 放電容量 (mA.h)	1000mA 放電容量 (mA.h)	160mA 放電容量 (mA.h)	1000mA 利用率 (%)
実施例2 0	98%	0.0%	2.3%	0.30	23%	2379	2117	1309	89	55
実施例2 1	94%	2.7%	3.5%	0.31	23%	2285	2057	1348	90	59
実施例1 7	90%	5.4%	4.6%	0.31	22%	2192	1894	1359	91	62
実施例2 2	86%	8.1%	5.8%	0.31	21%	2098	1888	1259	90	60
比較例8	82%	10.8%	6.9%	0.31	20%	2004	1704	1022	85	51

[表5]

表 5 に示すように、正極合剤中の黒鉛の含有量を 10 質量%より大きくした比較例 8 の場合、150 mA の放電容量および利用率が減少している。

これは充填される活物質量自体が減少するため、放電容量が低下したことと黒鉛の酸化されて生じる炭酸イオンが自己放電を加速することで、放電容量が低下することによる。

(実施例 23～24 および比較例 9)

オキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆することに代えて、金属ニッケル、金属コバルトにより被覆したこと以外はすべて実施例 17 と同様に作製された単 3 形アルカリ電池を、それぞれ実施例 23、実施例 24 とし、また、
10 オキシ水酸化ニッケルをオキシ水酸化コバルトで被覆することに代えて、被覆していないオキシ水酸化ニッケルを用いること以外はすべて実施例 17 と同様に作製された単 3 形アルカリ電池を比較例 9 とする。

これらの電池についても、実施例 1 と同様にして電池特性を測定した。

その結果を表 6 に示す。

15

[表 6]

	被覆物質	非固体部 の体積占有率 (体 積%)	理論放電 容量 (mA h)	150mA 放電容量 (mA h)	1000mA 放電容量 (mA h)	150mA 利用率 (%)	1000mA 利用率 (%)
実施例 17	オキシ水 酸化コバ ルト	22%	2192	1994	1359	91	62
実施例 23	金属 Ni	22%	2192	1972	1315	90	60
実施例 24	金属 Co	22%	2192	1929	1271	88	58
比較例 9	被覆無し	22%	2192	1819	1140	83	52

表 6 に示すように、オキシ水酸化ニッケルがオキシ水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトにより被覆されている実施例 17、実施例 23 および実施例

24は、被覆無しの比較例9にくらべ、150mAおよび1000mAの放電容量および利用率がともに向上している。

これは電気伝導度の高い物質によりオキシ水酸化ニッケルの表面が被覆されることで、正極全体の電気伝導性が高まり、放電容量、高率放電特性が向上したことによる。

(実施例25)

正極の作製

上記正極活物質の作製手段で得た高次コバルトにより表面が被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子(吸熱ピーク235°C、比抵抗10Ω・cm)90質量部に、

10 黒鉛粉末5.4質量部を加えて10分間攪拌混合する。

その後、40質量%の水酸化カリウム水溶液4.6質量部を加え、汎用混合容器で30分間混合して混合物を得る。

次いで、この混合物を外径13.3mm、内径9.0mm、高さ(長さ)13.7mmの中空円筒状に加圧成形して、正極合剤ペレットを作製する。

負極の作製

インジウム0.01質量部、ビスマス0.01質量部およびアルミニウム0.003質量部を含む平均粒径100~300μmの亜鉛合金粉末64.58質量部に、ポリアクリル酸(ゲル化剤)0.381質量部を加え、汎用混合容器で5分間攪拌・混合し、均一な混合系を得る。

一方、酸化亜鉛を3.5質量%を溶解した35質量%の水酸化カリウム水溶液35質量部に、水酸化テトラブチルアンモニウム0.0006質量部を加え、10分間攪拌・混合して充分に分散させる。

次いで、この分散系に、前記亜鉛合金粉末系の混合物を4分間かけて徐々に加えるとともに、 $200 \times 10^5 \text{ Pa}$ (150mmHg)以下の減圧状態で攪拌・混合し、さらに、 $13.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (10mmHg)以下の減圧状態で5分

間攪拌・混合して、均一な組成系のゲル状負極を作製する。

電池の組立

次に、上記作製した正極合剤ペレット、およびゲル状負極を使用して、常套的な手法によって、第1図に概略構成を断面的に示す単一3形のニッケル亜鉛一次電池を組み立てた。

(実施例26～32、および比較例10, 11)

正極活物質として、表7に示すような物性（吸熱ピーク温度、比抵抗）を有する高次コバルト化合物で被覆されたオキシ水酸化ニッケルを使用した他は、実施例7の場合と同様の条件で、単3ニッケル亜鉛一次電池を作製した。

なお、表7には、実施例25の場合を含めて物性を示す。

[表7]

試料	吸熱温度ピーク (°C)	比抵抗 (Ω・cm)	γ-オキシ水酸化 ニッケルの有無
実施例25	235	10	あり
実施例26	235	3	あり
実施例27	235	30	あり
実施例28	235	50	あり
実施例29	235	100	あり
実施例30	235	10	なし
実施例31	200	90	あり
実施例32	260	30	あり
比較例10	280	30	あり
比較例11	180	15	あり

上記組み立てた各ニッケル亜鉛電池について、25°C下で、約48時間のエンジング後20°Cの温度雰囲気下で、150mA、もしくは1000mAの定電流放電を行って、正極活物質の理論容量に対する放電容量から利用率を調べた結果を表8に示す。

[表8]

試料	理論放電容量	150mA放電容量	1000mAh放電容量	150mA利用率	1000mAh利用率
実施例25	2200	1995	1380	91	63
実施例26	2150	1962	1377	93	65
実施例27	2105	1966	1288	91	60
実施例28	2150	1933	1201	90	55
実施例29	2150	1921	1103	89	51
実施例30	2220	1998	1403	90	63
実施例31	2150	1935	1118	90	52
実施例32	2100	1911	1260	91	60
比較例10	2150	508	210	23	4
比較例11	2150	1570	855	73	40

上記表8から分かるように、示差熱分析において吸熱ピーク温度が200～260°Cの高次コバルト化合物で被覆されたオキシ水酸化ニッケルを正極活物質に使用した場合（各実施例）は、前記吸熱ピーク温度が200～260°C範囲外の高次コバルト化合物で被覆されたオキシ水酸化ニッケルを使用した場合（各比較例）に較べて放電容量が大きく、また、実施例においては、比抵抗が高くなるに従って高率放電容量が低下する傾向が認められる。

なお、実施例25、30に係るニッケル亜鉛一次電池について、60°Cの温度で20間放置した後に150mAhで放電させたときの利用率は、実施例25を100%とした場合、実施例30の場合95%であり、この相違は、γ-オキシ水酸化ニッケルの存在によって、自己放電が抑制されていることによると考えられる。

（実施例33）

15 正極の作製

上記正極活物質の作製手段で得た高次コバルト層が表面に形成された複合水酸化ニッケル粒子90質量部に、比表面積が3.4m²/gの黒鉛粉末5.4質量部、及びバインダーとしのポリエチレン樹脂0.1重量部を加え、10分間攪

拌混合する。

その後、40質量%の水酸化カリウム水溶液4.6質量部を加え、汎用混合容器で30分間混合して混合物を得る。

- 次いで、この混合物を外径13.3mm、内径9.0mm、高さ（長さ）13.7mmの中空円筒状に加圧成形して、正極合剤ペレットを作製する。

負極の作製

- インジウム0.01質量部、ビスマス0.01質量部及びアルミニウム0.003質量部を含む平均粒径100～300μmの亜鉛合金粉末64.58質量部に、ポリアクリル酸（ゲル化剤）0.381質量部を加え、汎用混合容器で5分間攪拌・混合して均一な混合系を得る。

一方、酸化亜鉛3.5質量%を溶解した35質量%の水酸化カリウム水溶液3.5質量部に、水酸化テトラブチルアンモニウム0.0006質量部を加え、10分間攪拌・混合して充分に分散させる。

- 次いで、この分散系に、前記亜鉛合金粉末系の混合物を4分間かけて徐々に加えるとともに、 $200 \times 10^5 \text{ Pa}$ (150 mmHg) 以下の減圧状態で攪拌・混合し、さらに、 $13.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ (10 mmHg) 以下の減圧状態で5分間攪拌・混合して、ほぼ均一な組成系のゲル状負極を作製する。

電池の組立

- 次に、上記作製した正極合剤ペレット、およびゲル状負極を使用して、常套的な手法によって、第1図に概略構成を断面的に示す单一3形のアルカリ亜鉛一次電池を組み立てた。

（実施例34～39、および比較例12、13）

- 正極合剤2に含まれている黒鉛粒子として、表9に示すような比表面積の炭素粒子を使用した他は、実施例33の場合と同様の条件で、単3形のアルカリ亜鉛一次電池を作製した。

なお、表9は、実施例33の場合も併せて示す。

[表9]

試料	炭素粒子の比表面積 (m^2/g)	炭素粒子の含有量 (質量%)
比較例12	0.9	8.1
実施例33	3.4	8.1
実施例34	1.7	8.1
実施例35	1.4	8.1
実施例36	3.0	8.1
実施例37	8.0	8.1
実施例38	14.5	8.1
実施例39	27.0	8.1
比較例13	32.0	8.1

5 上記組み立てた各アルカリ亜鉛一次電池について、約48時間のエージング後20°Cの温度雰囲気下で、150mA、もしくは1000mAの定電流放電を行って、正極活物質の理論放電容量、各定電流放電容量、理論放電容量に対する定電流放電容量から利用率を調べた結果を表10に示す。

10 [表10]

試料	理論放電容量 (mAh)	150mA 放電容量(mAh)	1000mA 放電容量(mAh)	150mA 利用率 (%)	1000mA 利用率 (%)
比較例12	2126	1811	451	85.2	21.2
実施例33	2126	1856	882	87.3	41.5
実施例34	2126	1911	1118	89.9	52.6
実施例35	2126	1960	1284	92.2	60.4
実施例36	2126	1981	1341	93.2	63.1
実施例37	2126	1945	1329	91.5	62.5
実施例38	2126	1873	1269	88.1	59.7
実施例39	2126	1684	1184	79.2	55.7
比較例13	2126	1563	1063	73.5	50.2

上記表10から分かるように、正極合剤2に含まれる炭素粒子の比表面積が、
1.0~300 m^2/g の場合（各実施例）は、150mA及び1000mAの

いずれにおいても、放電容量及び利用率を呈する。

これに対して、 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ の場合（比較例12）は、 1000 mA の放電容量及び利用率が減少している。

その理由は、オキシ水酸化ニッケル粒子や炭素粒子の固体粒子間の接触点が減少し、正極全体の電気伝導性が低減して、高率放電特性が劣化していることによると考えられる。

一方、正極合剤に含まれる炭素粒子の比表面積が $320\text{ m}^2/\text{g}$ の場合（比較例2）は、 150 mA の放電容量及び利用率が減少している。

その理由は、炭素粒子の酸化反応が加速され、酸化によって生じる炭酸イオンが自己放電を加速することで、放電容量が低下することによると考えられる。

（実施例40～42、及び比較例14、15）

正極合剤2に含まれている炭素粒子として、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粒子を表11に示すような組成比（質量%）とした他は、実施例33の場合と同様の条件で、単3形のアルカリ亜鉛一次電池を作製した。

なお、表11は、実施例36の場合も併せて示す。

[表11]

試料	炭素粒子の比表面積 (m^2/g)	炭素粒子の含有量 (質量%)
比較例14	30	2.7
実施例40	30	5.4
実施例36	30	8.1
実施例41	30	10.8
実施例42	30	13.5
比較例15	30	16.2

上記組み立てた各アルカリ亜鉛一次電池について、約48時間のエージング後

20 20°C の温度雰囲気下で、 150 mA 、もしくは 1000 mA の定電流放電を行

って、正極活物質の理論放電容量、各定電流放電容量、理論放電容量に対する定電流放電容量から利用率を調べた結果を表12に示す。

[表12]

試料	理論放電容量 (mAh)	150mA 放電 容量(mAh)	1000mA 放電 容量(mAh)	150mA 利用率(%)	1000mA 利用率(%)
比較例14	2257	1607	479	71.2	21.2
実施例40	2192	1913	1116	87.3	50.9
実施例36	2126	1981	1341	93.2	63.1
実施例41	2060	1920	1218	93.2	59.1
実施例42	1994	1861	1067	93.3	53.5
比較例15	1929	1759	753	91.2	39.3

5

上記表12から分かるように、正極合剤2に含まれる炭素粒子の含有量が、3～15質量%の場合に較べて、2.7質量%の場合（比較例14）は、150mA、1000mAいずれの放電容量及び利用率も減少している。

その理由は、オキシ水酸化ニッケル粒子の集電に要する炭素粒子量が不足し、利用率の低下を招來したと考えられる。

一方、正極合剤2に含まれる炭素粒子の含有量が15質量%を超えた場合（比較例15）は、150mAの放電容量及び利用率が減少している。

その理由は、オキシ水酸化ニッケル粒子の充填量が低減するため、放電容量の低下となって、黒鉛の酸化で生じる炭酸イオンが自己放電を加速し、放電容量が低下すると考えられる。

（実施例43～49）

正極合剤2に含まれている炭素粒子として、比表面積が $14\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粒子、及び比表面積が $270\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粒子を表11に示すような組成比（質量%）の混合系とし、かつこの混合系炭素粒子の配合比を8.1質量%にした他20は、実施例33の場合と同様の条件で、単3形のアルカリ亜鉛一次電池を作製し

た。

なお、表13は、実施例35及び実施例39の場合も併せて示す。

[表13]

試料	比表面積14m ² /gの黒鉛粒子配合比(質量%)	比表面積270m ² /gの黒鉛粒子配合比(質量%)	黒鉛粒子の含有量(質量%)
実施例35	100	0	8.1
実施例43	80	20	8.1
実施例44	70	30	8.1
実施例45	60	40	8.1
実施例46	50	50	8.1
実施例47	40	60	8.1
実施例48	30	70	8.1
実施例49	20	80	8.1
実施例39	100	0	8.1

5

上記組み立てた各アルカリ亜鉛一次電池について、約48時間のエージング後20°Cの温度雰囲気下で、150mA、もしくは1000mAの定電流放電を行って、正極活物質の理論放電容量、各定電流放電容量、理論放電容量に対する定電流放電容量から利用率を調べた結果を表14に示す。

10

[表14]

試料	理論放電容量(mAh)	150mA 放電容量(mAh)	1000mA 放電容量(mAh)	150mA 利用率(%)	1000mA 利用率(%)
実施例35	2126	1960	1284	92.2	60.4
実施例43	2126	1977	1329	93.0	62.5
実施例44	2126	2011	1367	94.6	64.3
実施例45	2126	2037	1426	95.8	67.1
実施例46	2126	2049	1475	96.4	69.4
実施例47	2126	2026	1465	95.3	68.9
実施例48	2126	1983	1416	93.3	66.6
実施例49	2126	1892	1341	89.0	63.1
実施例39	2126	1684	1184	79.2	55.7

上記表14から分かるように、正極合剤2に含まれる炭素粒子が、比表面積14m²/gの炭素粒子と比表面積270m²/gの黒鉛粒子との組成比によって、

5 150mA、1000mAの放電容量及び利用率が変化している。

すなわち、比表面積14m²/gの炭素粒子がほとんどを占める場合（実施例35、実施例43）は、粒径の小さい炭素粒子量が少ないため、正極活物質粒子を取り巻く炭素粒子が不足して、正極活物質粒子に対する集電効率が低下すると考えられる。

10 一方、比表面積270m²/gの炭素粒子がほとんどを占める場合（実施例39、実施例49）は、150mA、1000mAいずれの放電容量及び利用率が減少している。

その理由は、黒鉛の酸化で生じる炭酸イオンが自己放電を加速し、放電容量が低下すると考えられる。

15 (実施例50)

オキシ水酸化コバルトを5質量%被覆処理してあるオキシ水酸化ニッケル粉末を活物質として、黒鉛粉末を加え万能攪拌ミキサーにて5分間ドライ攪拌した。

このときの黒鉛添加率は5%とした。

このようにして得られた混合粉末100質量部に対し、濃度40質量%の水酸

化カリウム水溶液を5質量部添加して、万能攪拌ミキサーにて5分間ウェット攪拌した。

次に、得られた混合物をロール状プレスにて被圧縮物の厚さが、1mm以下になるように板状に圧縮した。

5 続いて、この板状の被圧縮物を破碎機にて破碎し、次に、22~100メッシュの自動篩分機にて分級して、粒径150~710μmの顆粒状合剤を得た。

このようにして造粒した顆粒状合剤にステアリン酸亜鉛粉末を添加して混合攪拌し、ステアリン酸亜鉛粉末を顆粒表面に付着させた顆粒状合剤を得た。

10 ステアリン酸亜鉛粉末の添加量は、顆粒状合剤重量に対して、0.1質量%とした。

(実施例5 1)

ステアリン酸化合物として、ステアリン酸亜鉛粉末の代わりに、ステアリン酸カルシウム粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして、顆粒状合剤を作成した。

15 (実施例5 2)

正極活物質として、オキシ水酸化コバルトを5質量%被覆処理してあるオキシ水酸化ニッケル粉末の代わりに、金属ニッケルを5質量%被覆処理してあるオキシ水酸化ニッケル粉末を使用した以外は、実施例5 0と同様にして、顆粒状合剤を作成した。

20 (実施例5 3)

正極活物質として、オキシ水酸化コバルトを5質量%被覆処理してあるオキシ水酸化ニッケル粉末の代わりに、金属コバルトを5質量%被覆処理してあるオキシ水酸化ニッケル粉末を使用した以外は、実施例5 0と同様にして、顆粒状合剤を作成した。

25 (比較例1 6)

ステアリン酸亜鉛粉末を添加しなかった以外は、実施例 50 と同様にして、顆粒状合剤を作成した。

(電池の製造)

- 以上のようにして得られた 5 種類の顆粒状合剤を、打錠機を使って、それぞれ
5 J I S 規格 L R 6 形（単 3 形）用サイズの中空円筒状に加圧成形した。
成形密度は 3. 20 g / cm³とした。

3 種類の顆粒状合剤を成形密度 3. 20 g / cm³の中空円筒状に加圧成形する際の離型性を比較するため、摩擦による軋み音の状況を以下の表 15 に示す。

10 [表 15]

実施例、比較例番号	軋み音
実施例 50	軋み音無し
実施例 51	軋み音無し
実施例 52	軋み音無し
実施例 53	軋み音無し
比較例 16	かなり大きい軋み音有り

- 表 15 の結果によれば、ステアリン酸化合物を使用していない比較例 16 のみが、中空円筒状に加圧成形する際に軋み音があり、とても量産性が有るとは言い難いレベルであり、ステアリン酸化合物を使用した実施例 501～53 の場合は、
15 ステアリン酸化合物の潤滑性による効果が現れている。

ステアリン酸化合物を使用しない比較例の場合でも、黒鉛添加率を 10 %程度まで増量すれば、軋み音は無くなるが、最終的に電池を組み立てた場合の、電気容量の観点からは実施例 50～53 に比較して不利である。

- 次に 5 種類の顆粒状合剤を成形密度 3. 20 g / cm³の中空円筒状に加圧成形した成形体の成形性を比較するため、㈱サン科学製レオメーター C R · 200 D を使用して成形体の圧潰強度を測定した (n = 100)。

その測定結果を以下の表16に示す（n=100の平均値）。

[表16]

実施例、比較例番号	圧潰強度 (N)
実施例50	7. 49
実施例51	7. 45
実施例52	7. 43
実施例53	7. 40
比較例16	4. 88

- 5 表16に示すように、ステアリン酸化合物を使用していない比較例16に比べて、実施例50～53は約1.5倍の強度を有する結果になった。

ステアリン酸化合物を顆粒表面に付着させることにより、金型内での顆粒状合剤の流動性及び潤滑性が向上し、成形密度のほぼ均一な成形体が成形可能になったと考えられる。

- 10 ステアリン酸化合物を使用しない比較例の場合でも、黒鉛添加率を10%程度まで増量すれば、成形体圧潰強度は向上するが、最終的に電池を組み立てた場合の、電気容量の観点からは実施例50～53に比較して不利である。

- 15 5種類の顆粒状合剤を成形密度3.20g/cm³の中空円筒状に加圧成形する際の金型寿命を比較するため、それぞれ同一条件にて約1000時間使用したときの磨耗による金型（材質：SKD・11、全体焼入HRC60）の内径寸法変化率を以下の表17に示す。

[表17]

実施例、比較例番号	内径寸法変化率
実施例50	0.197%
実施例51	0.202%
実施例52	0.206%
実施例53	0.201%
比較例16	0.409%

表17の結果から明らかなように、金型の内径寸法変化率は、前述した軋み音とほぼ相関する結果となっており、実施例50から53はステアリン酸化合物を顆粒表面に付着させたことにより、顆粒状合剤の潤滑性が向上し、特に成形体を5 金型内から取り出す（押し出す）際の摩擦軽減に役立っていると考えられる。

以上に示したように、上記実施例および比較例では、JIS規格LR6形（単3形）電池に応用し、同サイズのニッケル亜鉛一次電池を作製した。

実施例の正極成形合剤では、問題なく電池を作製することができたが、比較例の正極成形合剤では、正極ケースへの加圧充填の際に、破損、割れ、かけなどが10 発生し、電池が作製できないものがあった。

尚、本発明においては、予め造粒した顆粒状合剤の顆粒表面に、後からステアリン酸化合物を付着させる製造方法を採用しているが、正極活物質と黒鉛粉末をドライ攪拌する際に同時にステアリン酸化合物を添加して混合攪拌する方法もある。

15 しかし、後者の場合は、前者に比べ、顆粒表面のステアリン酸化合物濃度が低いため、効果が現れにくく、前者の方が優れている。

（実施例54および比較例17）

水酸化ニッケル粒子100質量部に次亜塩素酸ナトリウムを加えて酸化を進め、オキシ水酸化ニッケルとした。

20 これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であるとの確認は、XRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることから確認した。

このオキシ水酸化ニッケル100質量部に対して、0.5質量部の Y_2O_3 を添加し、正極活物質とした。

25 この正極活物質にカーボン及び電解液を添加して成形し正極合剤を形成した。

正極合剤を形成する各成分の量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、下記の質量比で配合し、成形した。

オキシ水酸化ニッケル：カーボン：電解液 = 100 : 6 : 5

この時の成形体密度は、3.22 g/cm³程度であった。

5 負極については公知の二酸化マンガノー亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の亜鉛合金を用いて、負極合剤を形成した。負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。

亜鉛：吸水性バインダー：12N KOH = 100 : 1.5 : 55

この時の亜鉛ゲルの密度は2.70 g/cm³程度であった。

10 電解液としては、12NのKOHと1NのLiOHを混合した水溶液を用いた。

正極理論容量を2400 mAh、負極理論容量を2640 mAh（負極／正極容量比=1.1）、正極理論容量に対する電解液比率を1.2 ml/Ahとなるよう、上記方法により得られた正極合剤、負極ゲルを、第1図に示すAAサイズのインサイドアウト型の正極缶に、質量測定しながら収容し、18個の電池を組み立てた。

15 この電池を3個ずつ6グループに分けて各々のグループの電池を10、20、30、40、60、80°Cの恒温槽中に配置し、定期的に常温下でOCVの測定を行ない貯蔵日数に対するOCVの推移を調べた。その結果を、第3図に示す。

20 第3図から、高温エージングによるOCV調整の効果が確認できるのは、温度θ、時間tとする時、(θ:t) = (40~80:24~72) のレンジであることがわかる。尚、100°Cの恒温槽によるエージングでもOCVの調整が可能であるが、これは水が沸騰する温度であり、設備運用の面で現実的でない。

25 以上に詳述したように、本発明は、高いOCV（開回路電圧）の電池を自己放電させて他の電池との互換性をとる際に、高温エージングの方法を採用しているが、これは、通常電池の生産においては、電池製造から1ヶ月程度の間隔で出荷

されるため、その間の自己放電はわずかであり、OCVの調整にとっては不十分であるため、高温で強制的に自己放電させているものである。

従って、電池製造から半年程度の期間をおいて出荷するような事業形態においては、強制自己放電を行なわなくとも、自然自己放電によって充分OCVが適切
5 範囲に低下することになる。

このような場合においても、電池の自己放電現象を利用して異なるOCVを有する電池との互換性をとろうとする本発明の趣旨を逸脱するものではない。

(実施例 5 5)

この実施例で用いた正極活物質は次の様に作製した。

10 まず亜鉛、コバルトをドープした水酸化ニッケル粒子 100 質量部に水酸化コバルト粒子 7 質量部と添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を 11 質量部噴霧して、引き続きマイクロウェーブ加熱して、水酸化ニッケル表面にコバルト高次酸化物の層が形成された複合水酸化ニッケルを作製する。

然る後に、この系に次亜塩素酸ナトリウム溶液などの酸化剤を添加して酸化を
15 進めることによって、コバルト高次酸化物が被着した複合オキシ水酸化ニッケルができる。

この時、得られた物質が複合水酸化ニッケル粒子であることの確認はXRDによる同定により明らかにした。

また硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定により総Niの
20 内の 3 値数の比率を求め、これを酸化率として定義した。

この時、得られた酸化率は 100 % であり、ニッケル原子は全て 3 値になっていた。

この正極活物質を用い、相対湿度 80 % 固定雰囲気で、温度を 10、30、50、60 °C に制御し、任意の貯蔵日数後に取り出し、同様に酸化率の測定を行な
25 った。

結果を第4図に示す。

第4図から、相対湿度80%もの高湿度雰囲気でも温度コントロールすることによって酸化率の時間変化に差が生じることが明確となった。

すなわち、30°C以下に保つことによって、効率的にニッケル高次酸化物の還元劣化を防止できることが明らかとなった。

その理由については、明確ではないが、これは、ニッケル高次酸化物を温度制御を行なうことによって、その雰囲気下の飽和水蒸気量を制限する、換言すれば絶対湿度を制限することと、水分子の運動エネルギーを制約できるためと考えられる。

正極活物質の保管中の自己放電は、正極活物質粒子の周りに存在する水分子の数や衝突の度合いを考えると、温度を下げて、その雰囲気下での飽和水蒸気量を下げ、すなわち水分子の数を少なくすることによって、その水分子の運動エネルギーを減らし、正極活物質への衝突の度合いを少なくすることは、極めてニッケル高次酸化物の劣化に対して効果的であると判断される。

尚、本発明の中では正極活物質製造後、電池を組立てるまでのリード・タイムを30日と想定して貯蔵試験を行なったが、必ずしもこれに制約されるわけではない。

また活物質も上述の複合オキシ水酸化ニッケルに制限されるわけではない。製造方法についても、同様である。つまり、任意の酸化剤を用いて得られたオキシ水酸化ニッケルでも同様な効果が得られる。

上記方法によって得られた正極活物質にカーボン及び電解液を添加して成形し正極合剤を形成した。正極合剤を形成する各成分の量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、下記の重量比で配合し、成形した。

複合オキシ水酸化ニッケル：カーボン：12N KOH=100:6:5

この時の成形体密度は、3.22g/cm³程度であった。

負極については公知の二酸化マンガンー亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の亜鉛合金を用いて、負極合剤を形成した。

負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。

亜鉛：吸水性バインダー：12N KOH=100：1.5：55

5 この時の亜鉛ゲルの密度は2.70 g/cm³程度であった。

電解液としては、12NのKOH水溶液を用いた。

こうして得られた正極合剤、負極ゲルを質量測定しながら缶の中に收め正極理論容量に対する電解液比率1.3ml/Ahになるよう注液し、集電体／ガス・リリース・ベントを具備した金属板／負極トップを、一体化した封口体でクリン
10 プ封口して、第1図に示すAAサイズのニッケルー亜鉛一次電池を作製した。

得られた電池を20°C雰囲気で3日間放置して活性化させた後、20°C雰囲気下で150mA 1.0Vカット・オフの定電流放電を行ない、放電容量を測定した。

その結果、ここで得られた正極活物質の酸化率と、これを用いて組立てられた
15 密閉型ニッケル亜鉛一次電池の放電容量にリニアリティがあることが確認された。

つまり、同じ活物質量の充填で、高い酸化率を維持しているものは、高い放電容量が得られ、低い酸化率に変化したものは、低い放電容量が得られることが確認された。

尚、本発明では湿度と保管期間との関係についての詳細を述べていないが、温度を制御すること以外に、湿度についても制御することによって、さらに正極活物質の自己放電を抑制することができることは明らかである。

(実施例 5 6)

第5図の装置で、まず5%Zn、1%Cd共晶球状水酸化ニッケルを作製した。

反応槽21は、核発生部と結晶成長部とを分けるためのチューブ22が設けられており、2Mの硫酸ニッケル水溶液、0.158Mの硫酸亜鉛水溶液、0.0

3.5Mの硫酸コバルト水溶液に対して、25%アンモニア水溶液を8体積%一定の割合で供給しつつ、pHコントローラ23で11.5~11.9程度に制御しながら6.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を連続供給し1日の滞留時間で安定させた後スラリーをオーバーフロー採取した。

5 この時の温度は37°Cに維持した。

得られたスラリーを脱水・水洗を繰り返して洗浄水のpHが7~8になった時点で脱水・乾燥して終了とした。

このようにして得られた粒子が、5%Zn、1%Co共晶水酸化ニッケルであることの確認は、粉末X線回折法によって結晶が水酸化ニッケルであることを確認を行うとともに（この時、Zn、Coのピークが現れないことを確認）、この粉末を塩酸に溶解させて原子吸光法で定量することによって水酸化ニッケルに対して5%Zn、1%Coが共晶されていることの確認を行った。

次いで、上記5%Zn、1%Coを共晶した水酸化ニッケル粒子100質量部に、大気雰囲気で7質量部のCo(OH)₂を加え攪拌しながら10N NaOHを15質量部噴霧しながらマイクロウェーブによる加熱によって表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更にこの系に次亜塩素酸ナトリウムを加えて酸化を進め、最後に水洗・乾燥して、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルとした。

これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム/過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることから確認した。

またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度は、EDTA滴定並びにICP分析によって測定したところ54%であった。

また、この時の複合オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、レーザ法により、D₅₀値が10μmで、1~20μmにわたる正規分布に近似される曲線であること

を確認した。

さらに、走査型電子顕微鏡により、この粒子が球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合体であることを確認した。

上記方法によって得られた正極活物質に、グラファイト及び電解液を添加して、
5 線圧 $0.49 \times 10^4 \sim 4.48 \times 10^4 \text{ N/cm}$ でのローラコンパクタ（ターボ
工業（株）製WP 230×80）によるローラコンパクション処理、およびグラ
ニュレータ（日本グラニュレータ（株）製GRN-T-54S）による適切なグ
ラニュレーション処理を行って、正極合剤粒子を造粒した。

この時の粒度分級 $200 \sim 800 \mu\text{m}$ の範囲における1回目の収率を表18に
10 示す。

通例、造粒粉が細かすぎる場合、ローラコンパクタに回収され、粗すぎる場合、
グラニュレータに回収されるシステムの中で、造粒が行われるもの、1回目の
収率が高いということが活物質に対する圧縮や摩擦のダメージが少なくて済むの
で極めて重要な技術となる。

15

[表18]

成形応力 ($\times 10^4 \text{ N/cm}$)	一次造粒収率 (%)
0.49	45
0.99	50
1.51	55
2.02	58
2.51	61
2.99	63
3.48	64
3.97	64
4.48	64

表18からローラコンパクタによる成形圧力は、 $1.5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ 以上
が好ましいことがわかる。

また、この時の実験では、成形圧力は $4.48 \times 10^4 \text{ N/cm}$ が限界でこれを越えた時、トルクリミッタが働いて圧縮粉末を作製することができなかった。

ローラコンパクタの耐久性も考慮すると $1.5 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ が適切である。

5 この後、ローラコンパクタの成形圧力 $1.51 \times 10^4 \sim 3.48 \times 10^4 \text{ N/cm}$ から（グラニュレータを通して）得られた $200 \sim 800 \mu\text{m}$ の造粒粉を A A 金型に充填し、任意の圧力で成形し各種成形密度を有する正極合剤粒子を作製した。

正極合剤を形成する各成分の量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、下記の
10 重量比で配合し、成形した。

複合オキシ水酸化ニッケル：カーボン：12N KOH = 100 : 6 : 5

負極については公知の二酸化マンガノー亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の
亜鉛合金を用いて、負極合剤を形成した。

負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。

15 亜鉛：吸水性バインダー：12N KOH = 100 : 1.5 : 55

この時の亜鉛ゲルの密度は 2.70 g/cm^3 程度であった。

電解液としては、12NのKOH水溶液にZnOを飽和するまで溶解したもの
を用いた。

こうして得られた各種正極合剤に正極が容量規制極となるように、これよりも
20 容量的に多量の負極ゲルを一定質量測定しながら缶の中に収納し、集電体／ガ
ス・リリース・ベントを具備した金属板／負極トップを、一体化した封口体でク
リンプ封口して、第1図に示すAAサイズのニッケルー亜鉛一次電池を作製した。

この時の正極合剤成形密度に対する 20°C での $100 \text{ mA}/0.8 \text{ V cut}$ 放電における放電容量と正極利用率を表19に示す。

25 表19から、好ましい正極成形密度は、 $2.7 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ であること

がわかる。

[表19]

成形密度 (g / cm ³)	放電容量 (mA h)	正極利用率 (%)
2.45	1349	80
2.72	1647	88
3.04	1925	92
3.25	2058	92
3.52	2180	90
3.82	2077	79

5 (比較例18)

更に次の方法により比較例18の電池を作製した。

比較例の電池は、実施例に用いた正極活物質以外は基本的に同じ構成となるものである。

用いた正極活物質は、硫酸ニッケル水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を単純混

10 合して得られる水酸化ニッケル粒子をベースに用いた。

これは従来通りの水酸化ニッケル調整法である。

即ち、この製造法ではアンモニア水溶液を用いてpHコントロールを厳密にしたり、反応中の定常的な攪拌は施していない。

また、内部に亜鉛やコバルトの共晶も行なっていない。

15 更に、その表面にコバルト化合物の被覆も施していない。

この様にして得られた水酸化ニッケル塊を、一旦、公知の粉碎機にかけて、通常のアルカリマンガン一次電池 (MnO₂—Zn一次電池) に用いられる電解二酸化マンガン粒子と同程度の粒度分布に揃えた。

即ち、レーザ法によるD₅₀値が40～50 μm程度で、1～120 μm程度ま

20 で分布する粒度なるものである。

更に、これを実施例と同様に次亜塩素酸ナトリウムで酸化してオキシ水酸化ニッケル粒子とした。

これを水洗、乾燥した後、最後に、軽微な応力を加えて酸化処理前の粒度分布と同程度になる様にした。

5 この粒子がオキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、同様にXRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのはば総量が3価になっていることから確認した。

またこの時のオキシ水酸化ニッケルのNi純度はEDTA滴定などによって分析したところ60%であった。

10 更に、走査型電子顕微鏡により、この粒子が不定形になっていることを確認した。

上記の方法によって得られた正極活物質に実施例と同じ組成で正極合剤を作製し、成形応力 $0.51 \times 10^4 \sim 3.49 \times 10^4 \text{ N/cm}$ でのローラコンパクシ

ョン処理（ターボ工業（株）製WP 230×80）、および適当なグラニュレー

15 ション処理（日本グラニュレータ（株）製GRN-T-54S）を行なって正極合剤を造粒した。

この時の粒度分級：200～800μmの範囲における1回目の収率を表20に示す。

20 [表20]

成形応力 ($\times 10^4 \text{ N/cm}$)	一次造粒収率 (%)
0.51	27
1.02	33
1.52	37
2.01	41
2.52	44
3.03	44
3.49	44

比較例18の表20から、この系において高い造粒収率が得られる成形応力は
1. 5 × 10⁴～2. 5 × 10⁴N/cmの範囲にあるが、それでも実施例56の
表18と比較すると何れも低い造粒収率であり、実施例の優位性が確認される。

5 特に、実施例中で好適な1. 5 × 10⁴～3. 5 × 10⁴N/cmの範囲にある
成形応力での収率と比較すると実施例が20%程度も高いことが確認される。

これはオキシ水酸化ニッケル粒子が球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合体で
あるため、ローラコンパクションにおける応力集中が抑制され均一な加圧が行な
われると共に粒子同士の細密充填がなされ、その後のグラニュレータによる架碎
10 に対して適正な強度が確保されるためと考えられる。

尚、比較例の実験では、成形応力3. 49 × 10⁴N/cmが限界でこれを越
えた成形応力ではトルクリミッタが働いて圧縮粉末を作製することが出来なかっ
た。

15 これは従来のオキシ水酸化ニッケル粒子は不定形であるため、ローラコンパク
ションにおける応力集中が起るためと考えられる。

次に、比較例において好適だったローラコンパクタの成形圧力：1. 52 × 1
0⁴～2. 52 × 10⁴N/cmから（グラニュレータを通して）得られた200
～800μmの造粒粉をAA金型に充填し任意の圧力で成形し各種成形密度を有
する正極合剤成形体を得た。

20 これ以外は、実施例56と同じ亜鉛ゲル、同じ飽和ZnO含有電解液などを組
み合わせて同じ構成でAAサイズのニッケルー亜鉛一次電池を作製した。

この時の正極成形密度に対する20℃での100mA/0. 8V cut放電に
おける放電容量と正極利用率を表21に示す。

[表 21]

成形密度 (g / cm ³)	放電容量 (mA h)	正極利用率 (%)
2. 11	886	61
2. 32	1134	71
2. 51	1278	74
2. 89	1392	70

比較例の表 21 から、この系において高い放電容量が得られる成形密度は 2. 32 ~ 2. 89 g / cm³ の範囲にあるか、それでも実施例の表 19 と比較する 5 と（成形密度：2. 45 g / cm³ を除いて）何れも低い放電容量であり、実施例の優位性が確認される。

特に、実施例中で好適な 2. 7 ~ 3. 5 g / cm³ の範囲にある成形密度での放電容量の比較を行なうと実施例が 20 ~ 250 % 程度も高いことが確認される。

これはオキシ水酸化ニッケル粒子として球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合 10 体であるものを用いたことによる成形密度の差のみならず、その利用率に大きな差を生じているためである。

実施例 56 のオキシ水酸化ニッケル粒子を用いると高利用率になるのは、ロー 15 ラコンパクション時の活物質へのダメージが軽減されることと、球状であるため細密充填され易く、したがって粒子同士の十分な接触が確保されたためと考えられる。

またオキシ水酸化ニッケル内部に亜鉛、コバルトを共晶しており、その結晶性が安定していることも考えられる。

更に、実施例 56 の中でもっとも高い正極利用率を得た成形密度：3. 25 g / cm³ の正極成形体を用いて作製された電池と、比較例 18 の中でもっとも高い正極利用率を得た成形密度：2. 52 g / cm³ の正極成形体を用いて作製された電池を用意して 60 °C 霧囲気で 20 日間放置した後、再び 20 °C にもどして 100 mA / 0. 8 V cut の放電を行ない、それぞれの正極利用率を算出する

と共に、初度の同条件で行なわれたそれぞれの正極利用率（すなわち、表19中の3.25 g/cm³の正極成形体を用いた電池の正極利用率：91%、表21中の2.51 g/cm³の正極成形体を用いた電池の正極利用率：65%）を100%とした時の相対利用率を求めこれを容量維持率としたものを表22に示す。

5

[表22]

電池種	容量維持率 (%)
実施例56	70
比較例18	58

表22から、容量維持率でみた実施例56の比較例18に対する優位性が確認される。

10 これは実施例のオキシ水酸化ニッケル粒子に亜鉛、コバルトを共晶しているため、酸素過電圧が大きくなつており正極における自己放電が抑制されたためと考えられる。

また、予めオキシ水酸化ニッケル粒子に亜鉛を共晶してあることで、貯蔵中に電解液に飽和させた亜鉛イオンを取り込み難くなつており、結果として負極の貯蔵時における亜鉛の電解液への溶出を抑制できるため、負極における自己放電も抑制されたためと考えられる。

更に、正極、負極においてそれぞれの自己放電が抑制されているので、それぞれの極において酸素ガス、水素ガスの発生も抑制され、このガスのそれぞれの対極の酸化、還元を抑制するので自己放電の抑制に更なる好結果をもたらすしたもののと考えられる。

尚、本実施例は何れもAAサイズをベースにしたが、必ずしもこれに限定されるわけではなく様々なサイズに適用し得るものである。

また、正極活性物質に表面を高次コバルト化合物で被覆した複合オキシ水酸化ニ

ッケルを取上げたが、オキシ水酸化ニッケルを用いても同様な結果が得られることが判明しており、正極活物質もこれに限定されるものではない。

5 産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる密閉形ニッケル亜鉛一次電池は放電レート特性を損なうことなく、貯蔵時の容量維持率、エネルギー密度、高率放電特性等の諸特性に優れ高容量であるため、たとえば、携帯形のラジオやカセットレコーダーなどの各種携帯形電子機器類の電源として、特に重付加特性を必要とする機器類

10 に好適に使用される。

また本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法によれば本発明の高性能な電池を低成本で、容易に、且つ、安定して量産することが出来る。

15

請 求 の 範 囲

1. ニッケル系化合物粒子を正極活物質とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、負極理論容量に対する正極理論容量の比を1.0～1.6とし、正極理論容量に対するアルカリ電解液比率を1.0～1.6 ml/A h とすることを特徴とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
2. 前記ニッケル系化合物粒子を正極活物質とする正極合剤を圧縮成形した正極成形体と、亜鉛を主成分とする合金粉末をアルカリ電解液に分散させたゲル状負極とセパレータとを金属缶に収納してなり、前記正極成形体の非固体部の体積と、前記正極活物質の体積の比が、0.2：1～0.5：1であり、かつ、前記正極成形体に占める非固体部の体積占有率が15～30体積%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
3. 前記密閉形ニッケル亜鉛一次電池が、インサイドアウト構造であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
4. 前記正極活物質が、オキシ水酸化ニッケル粒子であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
5. 前記オキシ水酸化ニッケル粒子が、 γ -オキシ水酸化ニッケルを含有していることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のニッケル亜鉛一次電池。
6. 前記正極活物質が、オキシ水酸化ニッケル粒子、または亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケル粒子であることを特徴とする請求の範囲第4項または第5項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
7. 前記正極活物質が、イットリウム、イッテルビウム、エルビウム、カルシウムから選ばれた少なくとも一種の金属の化合物をさらに含有させたものであることを特徴とする請求の範囲第4項または第5項のいずれかに記載

の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

8. 前記正極活物質が、表面にコバルト高次酸化物、金属コバルトまたは金属ニッケルで被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子、または亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶しているオキシ水酸化ニッケル粒子であることを特徴とする請求の範囲第4項または第5項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
5
9. 前記正極活物質を被覆するコバルト高次酸化物が、オキシ水酸化コバルト、四酸化三コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
10
10. 前記正極活物質は、表面がコバルト高次酸化物で被覆されたオキシ水酸化ニッケル粒子からなり、かつ該粒子が示差熱分析で200～260°Cの範囲に吸熱ピークを示すものであることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
15
11. 前記被覆された正極活物質であるニッケル系化合物粒子の比抵抗が、
100Ω・cm以下であることを特徴とする請求の範囲第10項記載のニッケル亜鉛一次電池。
12.
12. 前記正極活物質が、球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合体であるオキシ水酸化ニッケル系化合物粒子であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
20
13. 前記正極合剤中に占める炭素粒子の量が、3～15質量%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
14.
14. 前記正極合剤中に占める炭素粒子の量が、3～10質量%であることを特徴とする請求の範囲第13項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
25
15. 前記炭素粒子の比表面積が、1.0～300m²/gであることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。
16.
16. 前記炭素粒子が、比表面積の異なる2種以上の炭素粒子群の混合系であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

17. 前記炭素粒子が、比表面積 $1.0 \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子 $25 \sim 75$ 質量%及び比表面積 $30 \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素粒子 $75 \sim 25$ 質量%の混合系であることを特徴とする請求の範囲第16項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

5 18. 前記正極活物質としてのニッケル系化合物粒子と炭素粒子を主成分とする正極合剤に、ステアリン酸化合物が含有されていることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

10 19. 前記ステアリン酸が、前記正極合剤中に $0.05 \sim 0.5$ 質量%の割合で配合されていることを特徴とする請求の範囲第18項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

20. 前記アルカリ電解液は、溶質として水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムから選ばれた少なくとも一つ以上で構成されていて、その電気導電率が、 0.2 S/cm 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

15 21. 球状、ほぼ球状、もしくはこれらの集合体であるニッケル系化合物粒子を正極活物質とする正極合剤の混合物を圧縮成形して作製される中空円筒状正極成形体と、前記中空円筒状正極成形体の中空部に配置されるセパレータと、前記セパレータ中に装入されるアルカリ電解液を含むゲル状負極とを電池容器に収納してインサイドアウト型電池を構成したことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池。

20 22. 球状、ほぼ球状もしくはこれらの集合体からなるニッケル系化合物粒子を正極活物質とし、これに少なくとも炭素粒子を配合した正極合剤を顆粒状に造粒した後、これを圧縮成形して中空円筒状正極成形体を作製し、得られた中空円筒状正極成形体を金属缶に収納し、該正極成形体の中空円筒内部にセパレータを配置し、その内部に亜鉛を主成分とする合金粉末をアルカリ電解液に分散させたゲル状負極を収納し、負極集電体をゲル状負極に装入し、缶体封口板により缶体開口部を封口して製造することを特徴とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。

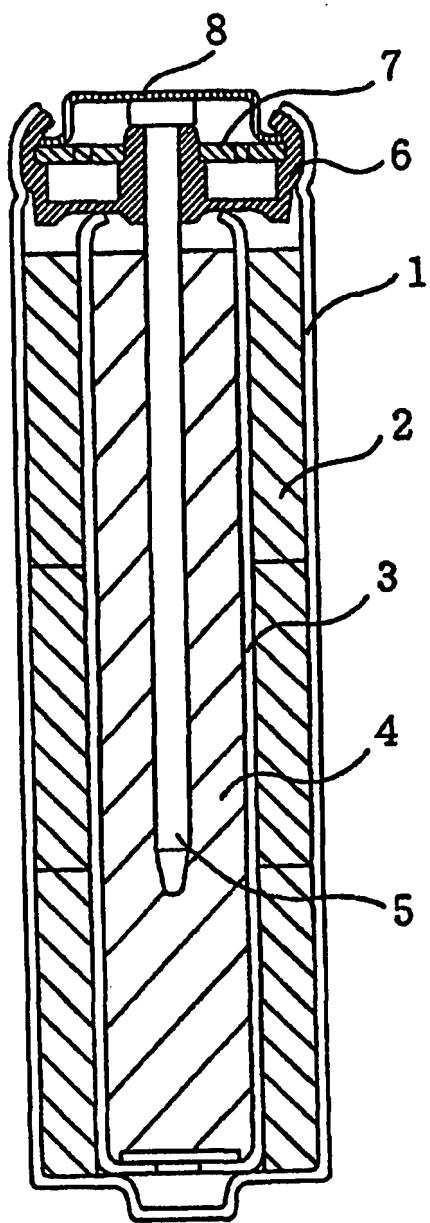
23. 前記請求の範囲第22項記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池にかかる

製造方法であって、前記正極活物質であるニッケル系化合物と炭素粒子を主成分とした正極合剤の混合物を顆粒状に造粒する工程と、かかる顆粒状合剤にステアリン酸化合物を添加する工程を具備することを特徴とする請求の範囲第22項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。

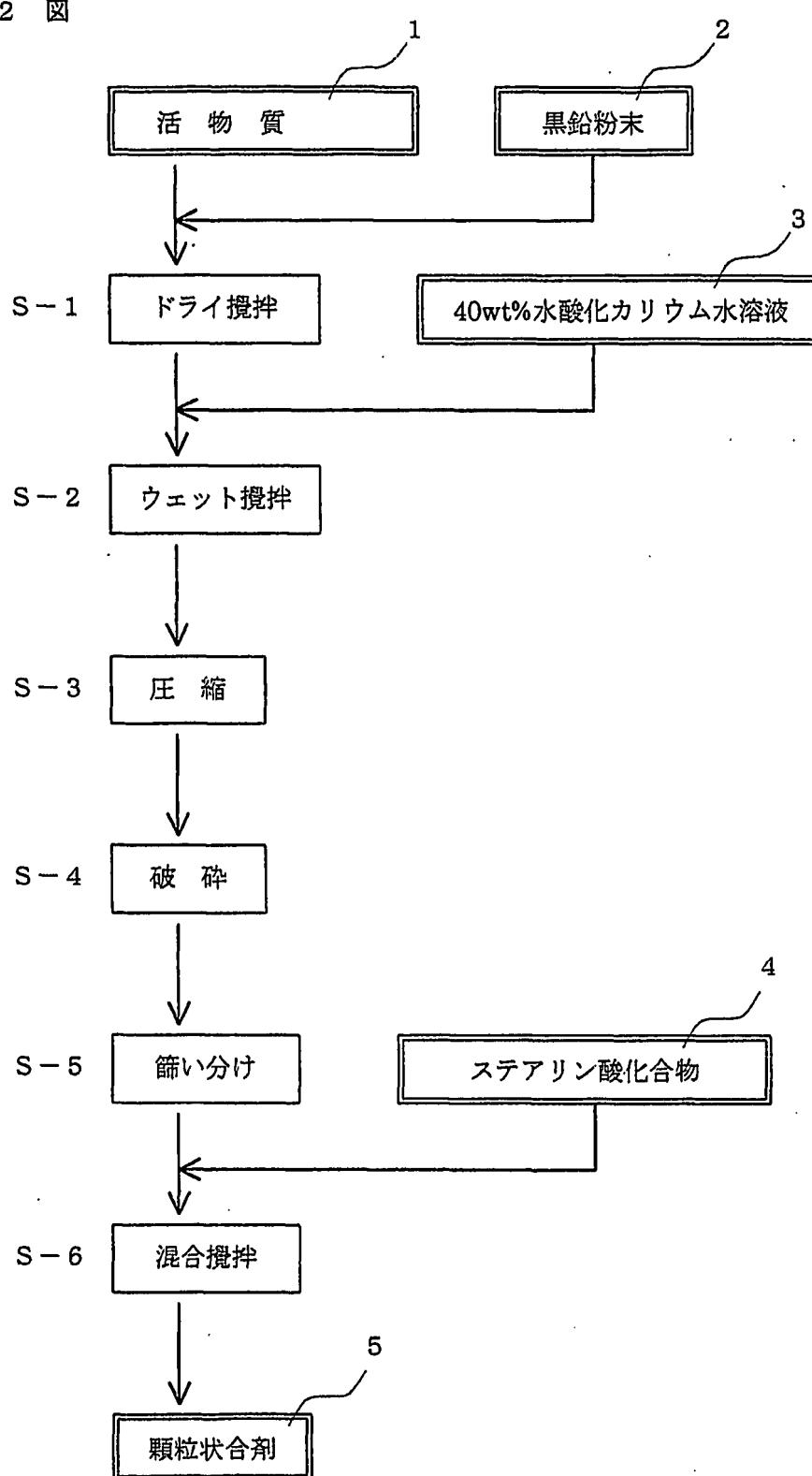
- 5 24. 前記密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造法において、電池組立て後、高温エージングを施すことを特徴とする請求の範囲第22項または第23項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。
25. 前記高温エージングが、温度40～80°Cで、24時間～72時間行なうものであることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。
- 10 26. 前記密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法において、電池組立て前の前記ニッケル系化合物の保管を温度30°C以下の温度において行うことを特徴とする請求の範囲第22項ないし第24項のいずれかに記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。
- 15 27. ニッケル系化合物粒子を正極活物質とする正極合剤の混合物を圧縮成型して作製されるニッケル正極であって、前記ニッケル系化合物粒子が、球状、ほぼ球状、もしくはこれらの集合体であることを特徴とする電池用圧縮ニッケル系化合物正極。
- 20 28. 前記ニッケル系化合物粒子の平均粒径が、1～50μmの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第27項記載の電池用圧縮ニッケル系化合物正極。
29. 無機ニッケル塩水溶液とアルカリ水溶液を、混合攪拌しながら、水酸化ニッケル化合物粒子を析出する工程と、前記水酸化ニッケル粒子表面にコバルト化合物を被着する工程と、前記コバルト化合物被着水酸化ニッケル粒子を酸化してコバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケル化合物粒子に転化する工程と、前記コバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケル化合物粒子に正極合剤添加物を添加して生成した正極合剤混合物を造粒する工程と、前記造粒した正極合剤を圧縮成形して正極成形体を製造する工程とを少なくとも備えたことを特徴とする電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法。

30. 前記コバルト化合物被着オキシ水酸化ニッケル粒子に正極合剤添加物を添加し、正極合剤混合物を造粒する工程が、前記正極合剤混合物を双ロールに通して圧縮粉を作製するローラコンパクション処理工程と、前記圧縮粉をロール表面に互いに嵌合する突起を有する双ロールに通して造粒するグランニュレート処理工程と、前記造粒粉を篩によって任意の粒度範囲に分級する分級処理工程とを少なくとも備えた請求の範囲第29項記載の電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法。
31. 前記正極合剤混合物を双ロールに通して圧縮粉を作製するローラコンパクション処理工程において、前記正極合剤混合物に印加する双ロールの単位長さあたりの応力が $1.5 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ であることを特徴とする請求の範囲第30項に記載の電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法。
32. 前記造粒粉を篩によって任意の粒度範囲に分級する分級処理工程において分級範囲を $200 \sim 800 \mu\text{m}$ とすることを特徴とする請求の範囲第29項ないし第31項のいずれかに記載の電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法。
33. 前記造粒し、分級した正極合剤を圧縮成形して正極成形体を製造する工程において、正極成型密度を $2.7 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ とすることを特徴とする請求の範囲第32項に記載の電池用圧縮ニッケル系化合物正極の製造方法。

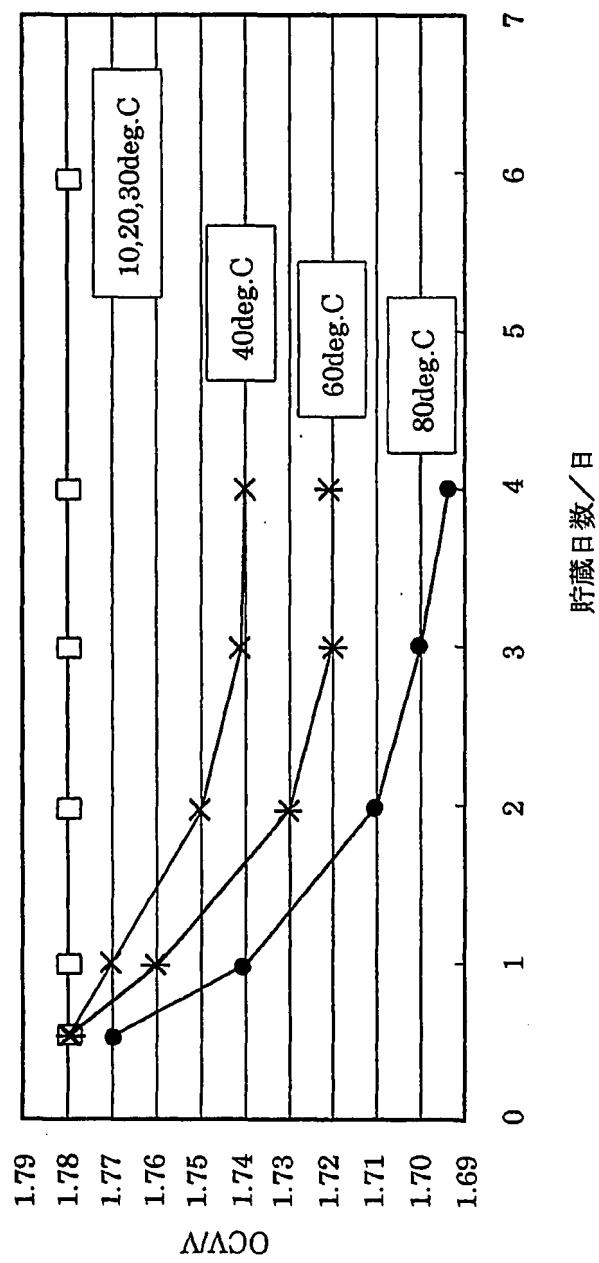
第 1 図



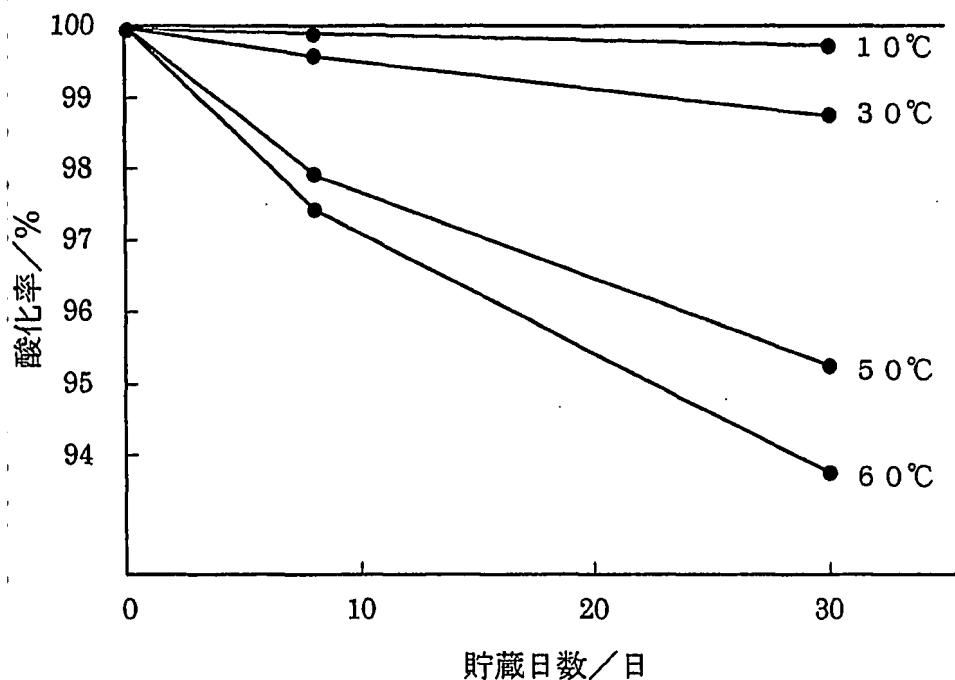
第 2 図



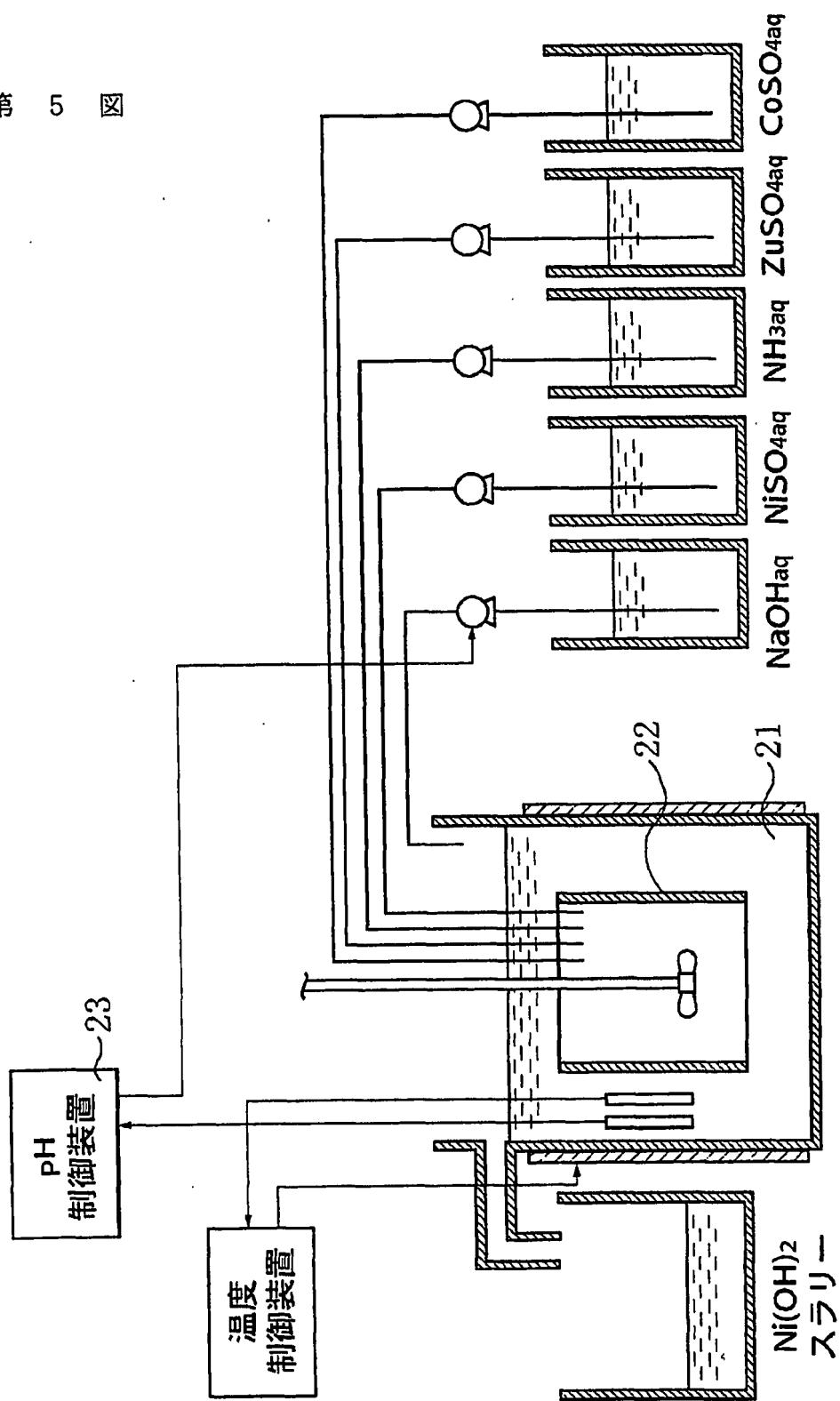
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01M6/06, H01M4/06, H01M4/08, H01M4/52, H01M4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01M6/06, H01M4/06, H01M4/08, H01M4/52, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX EA	JP 2002-8650 A (Sony Corporation), 11 January, 2002 (11.01.2002), Claims; Par. Nos. [0044] to [0046] (Family: none)	27-28 1-26, 29-33
PX PA	JP 2001-15106 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.2001), Claims; Par. Nos. [0007] to [0011] (Family: none)	27 1-26, 28-33
PX PA	JP 2001-93525 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 April, 2001 (06.04.2001), Claims; Par. Nos. [0023] to [0027] (Family: none)	27-28 1-26, 29-33
A	JP 2000-311703 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 November, 2001 (07.11.2001), Full text (Family: none)	1-33

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2002 (18.02.02)Date of mailing of the international search report
26 February, 2002 (26.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M6/06 H01M4/06 H01M4/08 H01M4/52 H01M4/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M6/06 H01M4/06 H01M4/08 H01M4/52 H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EA	JP 2002-8650 A (ソニー株式会社) 2002. 01. 11 【特許請求の範囲】，【0044】～【0046】 (ファミリーなし)	27-28 1-26, 29-33
PX PA	JP 2001-15106 A (松下電器産業株式会社) 2001. 01. 19 【特許請求の範囲】，【0007】～【0011】 (ファミリーなし)	27 1-26, 28-33

 C欄の続きを参照。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 02

国際調査報告の発送日

26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

青木 千歌子

4X 9351



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き)	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2001-93525 A (三洋電機株式会社)	27-28
P A	2001. 04. 06 【特許請求の範囲】，【0023】～【0027】 (ファミリーなし)	1-26, 29-33
A	JP 2000-311703 A (三洋電機株式会社) 2000. 11. 07 全文 (ファミリーなし)	1-33